

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) **EP 1 366 757 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
03.12.2003 Patentblatt 2003/49

(51) Int Cl.7: **A61K 7/48**(21) Anmeldenummer: **03405346.2**(22) Anmeldetag: **20.05.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK**

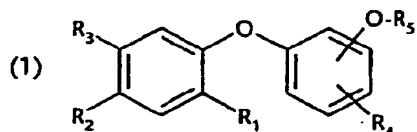
(71) Anmelder: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**  
**4057 Basel (CH)**

(72) Erfinder: **Baschong, Werner**  
**4056 Basel (CH)**

(30) Priorität: **28.05.2002 EP 02405425**  
**19.02.2003 CH 252032003**

**(54) Verwendung von Hydroxydiphenyletherverbindungen zur Behandlung der Haut**

(57) Beschrieben wird die Verwendung von  
(a) Hydroxydiphenyletherverbindungen der Formel



worin

$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff; Hydroxy;  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; hydroxy-substituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl;  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl;  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy;

$C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl; Phenyl; oder Phenyl- $C_1$ - $C_3$ -Alkyl;

$R_4$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; hydroxy-substituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl;  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl; Hydroxy; Formyl; Acetonyl; Allyl; Carboxy; Carboxy- $C_1$ - $C_3$ -Alkyl; Carboxyallyl;  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl;  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl;  $C_1$ - $C_3$ -Alkylcarbonyl- $C_1$ - $C_3$ -Alkyl; Phenyl; oder Phenyl- $C_1$ - $C_3$ -Alkyl; und

$R_5$  Wasserstoff;  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy; oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl; bedeuten

als Melanogenese-Inhibitor und zum Aufhellen der Haut.

EP 1 366 757 A1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Hydroxydiphenyletherverbindungen zur Behandlung, insbesondere zum Aufhellen der Haut und als Melanogenese-Inhibitor.

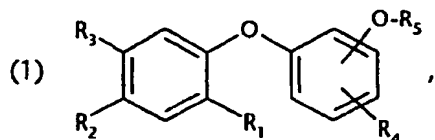
[0002] Es besteht ein starkes Interesse an Präparaten, die die Hautfarbe nach Sonneneinstrahlung nicht verändern und darüber hinaus in der Lage sind, durch Reduzierung der Produktion des Hautfarbstoffs Melanin bzw. durch dessen Aufhellung der Haut ein helleres Aussehen zu verleihen. Insbesondere in asiatischen Ländern ist ein heller Haut-Teint, d.h. eine Hautaufhellung oder Schutz vor Hautbräunung erwünscht.

[0003] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht also darin, Zusammensetzungen zu finden, die eine Bräunung der Haut verhindern und gleichzeitig die Haut aufhellen können.

[0004] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bestimmte Hydroxydiphenyletherverbindungen diese Aufgabe erfüllen können.

[0005] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von

(a) Hydroxydiphenyletherverbindungen der Formel



worin

$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff; Hydroxy;  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; hydroxy-substituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl;  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl;  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy;  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl; Phenyl; oder Phenyl- $C_1$ - $C_3$ -Alkyl;  
 $R_4$  Wasserstoff;  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; hydroxy-substituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl;  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl; Hydroxy; Formyl; Acetonyl; Allyl; Carboxy; Carboxy- $C_1$ - $C_3$ -Alkyl; Carboxyallyl;  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl;  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl;  $C_1$ - $C_3$ -Alkylcarbonyl- $C_1$ - $C_3$ -Alkyl; Phenyl; oder Phenyl- $C_1$ - $C_3$ -Alkyl; und  
 $R_5$  Wasserstoff;  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy; oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl; bedeuten

als Melanogenese-Inhibitor und zum Aufhellen der Haut.

[0006]  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl bedeutet eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl, Isoamyl oder tert. Amyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Isooctyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl.

[0007]  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy bedeutet eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, sek. Butoxy, tert. Butoxy, Amyloxy, Isoamyloxy oder tert. Amyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Isooctyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tetradecyloxy, Pentadecyloxy, Hexadecyloxy, Heptadecyloxy oder Octadecyloxy.

[0008]  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, Methallyl, Isopropenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-Penta-2,4-dienyl, 3-Methyl-but-2-enyl, n-Oct-2-enyl, n-Dodec-2-enyl, iso-Dodecenyl, n-Dodec-2-enyl oder n-Octadec-4-enyl.

[0009]  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl ist eine geradkettige oder verzweigte Carbonylgruppe mit einem Alkylrest mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, wie z.B. Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Valeryl, Isovaleryl, Pivaloyl und ähnliche.

[0010] Geeignete hydroxysubstituierte  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppen sind z.B. Hydroxymehtyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Hydroxybutyl, Hydroxypentyl, Hydroxyhexyl, Hydroxyheptyl, Hydroxyoctyl, Hydroxynonyl, Hydroxydecyl und ähnliche.

[0011] Vorzugsweise werden Hydroxydiphenylether der Formel (1) verwendet, worin

$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff;  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; hydroxy-substituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; oder  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy;  
 $R_4$  Wasserstoff;  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; hydroxy-substituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; Hydroxy; Formyl; Acetonyl; Allyl; Carboxymethyl; oder Carboxyallyl; und  
 $R_5$  Wasserstoff;  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy; oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl;

wobei mindestens einer der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  nicht Wasserstoff bedeutet.

[0012] Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), worin

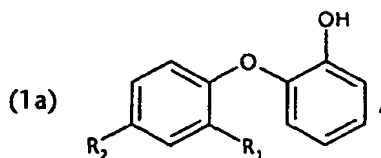
$R_1$   $C_1$ - $C_{16}$ -Alkyl; und

# EP 1 366 757 A1

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> Wasserstoff;

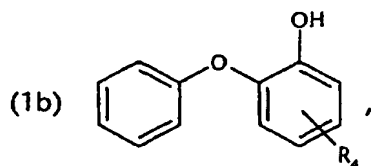
bedeuten.

[0013] Vorzugsweise entspricht die Komponente (a) der Formel



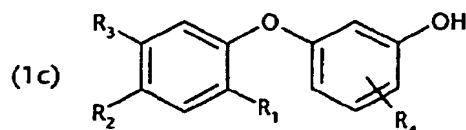
worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl; oder hydroxy-substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl; wobei mindestens einer der Substituenten R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> nicht Wasserstoff bedeutet, bedeuten.

[0014] Ganz besonders bevorzugt sind Hydroxydiphenylether der Formel



worin R<sub>4</sub> Carboxy; Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl; oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylcarbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl; bedeuten.

[0015] Weiterhin werden erfindungsgemäss Verbindungen der Formel



verwendet, worin

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff; Hydroxy; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl; oder hydroxy-substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl; und

R<sub>4</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl; hydroxysubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl; Phenyl; Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl; oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl;

bedeuten; und insbesondere Verbindungen der Formel (1c), worin

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff; oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl; bedeuten.

[0016] Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1c), worin

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff; und

R<sub>4</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl; Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl; oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl;

bedeuten.

[0017] Bevorzugt werden auch Verbindungen der Formel

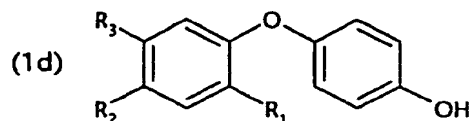


Tabelle 1:

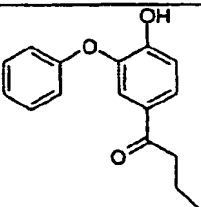
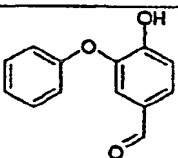
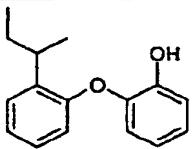
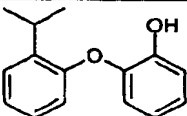
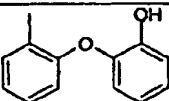
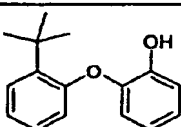
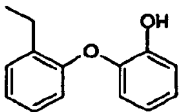
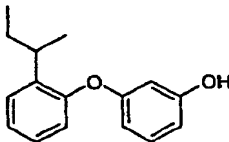
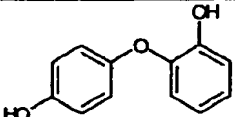
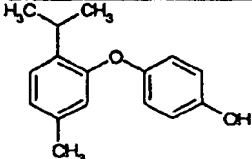
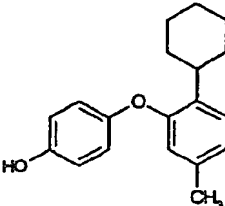
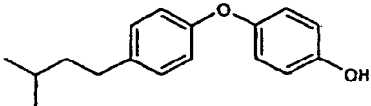
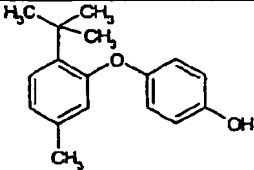
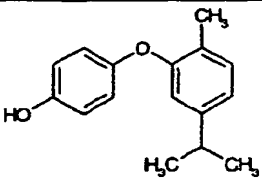
5	HD-07		HD-08	
10				
15	HD-09		HD-10	
20	HD-11		HD-12	
25	HD-13		HD-14	
30				
35	HD-15		HD-16	
40	HD-17		HD-18	
45				
50	HD-19		HD-20	
55				

Tabelle 1:

HD-21		HD-22	
HD-23		HD-24	
HD-25		HD-26	
HD-27		HD-28	
HD-29		HD-30	
HD-31		HD-32	
HD-33		HD-34	

Tabelle 1:

HD-35		HD-36	
HD-37		HD-38	
39		HD-40	
HD-41		HD-42	
HD-43		HD-44	
HD-45		HD-46	
HD-47		HD-48	
HD-49		HD-50	
HD-51		HD-52	

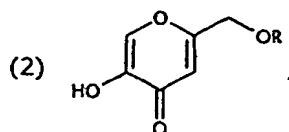
Tabelle 1:

HD-53		HD-54	
HD-55		HD-56	
HD-57		HD-58	
HD-59		HD-60	
HD-61		HD-62	
HD-63		HD-64	
HD-65		HD-66	

Neben den Hydroxydiphenyletherverbindungen der Komponente (a) können erfindungsgemäss zusätzlich weitere Substanzen mit hautaufhellenden Eigenschaften (Komponente (b)) verwendet werden.

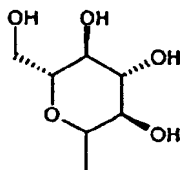
[0020] Als Komponente (b) können z.B. die folgenden Substanzen oder Substanzklassen verwendet werden:

1. u-Pyronderivate, entsprechend Formel



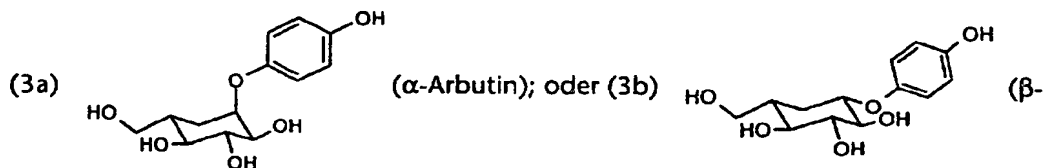
worin

R Wasserstoff (= Kojisäure; 5-Hydroxy-2-hydroxymethyl-4H-pyran-4-on); oder den Rest der Formel (2a)



bedeutet, und deren Derivate, wie z.B. Kojisäureglucoside.

2. Hydrochinon auch als Glycoside und Hydrochinonderivate als Glycoside, wie z.B. 4-Hydroxyphenyl-D-glucopyranosid (=  $\alpha$ -, bzw.  $\beta$ -Arbutin), entsprechend Formel



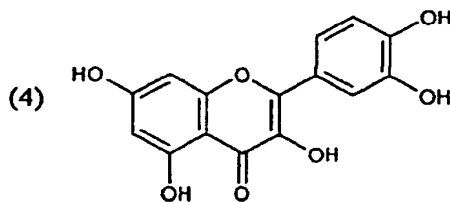
Arbutin); 4-Methoxyphenethylmethylether-D-glucopyranosid; 1,5,9,13-tetramethyl-4,8,12-tetradecatrienyl (9Cl); 5,9,13-Pentadecatrien-2-ol, 6,10,14-trimethyl-(9Cl); 1,5,9,13-tetramethyltetradecyl-D-glucopyranosid.

3. Resorcinderivate wie Glabridin (1,3-Benzenediol, 4-[(3R)-3,4-dihydro-8,8-dimethyl-2H,8H-benzo[1,2-b:3,4-b']dipyran-3-yl]-) oder 4-Butylresorcinol (=Rucinol); 2,4-Dihydroxybenzophenone und isomere Benzophenone;

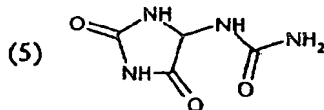
4. Glycine, L-a-glutamyl-L-cysteinyl- (= Glutathion); Acetylcystein; Oligopeptide;

5. Alkyldicarbonsäuren, wie Azelainsäure (Nonandicarbonsäure) und ihre Mono- und Diester;

6. 1,2-Dihydroxyphenylderivate, wie z.B. 4-(3,4-Dihydroxyphenyl)butan-2-ol; 4-Hydroxy-3-methoxybenzylacetone (=Gingerone); 4H-1-Benzopyran-4-one, 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy- (= Quercitin), entsprechend Formel



7. Urea, (2,5-dioxo-4-imidazolidinyl)- (= Allantoin), entsprechend Formel



8. Furanone, wie 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon; 3-Hydroxy-4-methyl-5-ethyl-2(5H)-furanon;

9. Phenylacetaldehyde;

10. Benzaldehyde; wie z.B. 4-Hydroxybenzaldehyd und 3-Methylbenzaldehyd;

11. 4-Methoxycinnamaldehyde;

12. Isomere Decensäure ( $C_{10}H_{18}O_2$ );

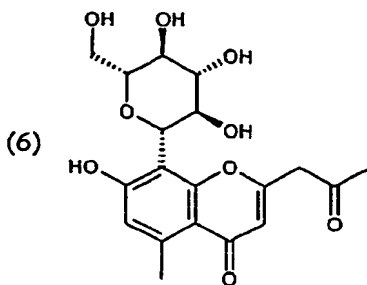
13. Ascorbinsäure und Derivate, wie z.B. 6-Acylascorbinsäure-2-glucosid; Sulfate, Stearate oder Phosphate der Ascorbinsäure;

14. Salicylsäurederivate, wie 6-[(8Z)-8-pentadecenyl]-salicylsäure; (Anacardinsäuremonoene) und 6-[(8Z, 11Z)-8, 11, 14-pentadecatrienyl] Salicylsäure (Anacardinsäuretriene);

# EP 1 366 757 A1

15. Phenolsche Substanzen, wie 3-[8(Z)-Pentadecenyl]phenol oder Curuminphenolische Substanzen, wie z.B. Curcumin;

16. Benzo[b]pyranderivative, wie [1]Benzopyrano[5,4,3-cde][1]benzopyran-5,1 0-dion, 2,3,7,8-tetrahydroxy- (7Cl, 8Cl, 9Cl) (= Ellagic Säure); 2'-Hydroxy-2,4,4,7,4'-pentamethylflavan; 2'-Flavanol, 2,4,4,4',7-pentamethyl-, acetat; 2-(3,4-dihydro-2,4,4,7-tetramethyl-2H-1-benzopyran-2-yl)-5-methylphenyl und (8u-glycopyranosyl-7-hydroxy-5-methyl-2-(2-oxopropyl)-4H-1-Benzopyran-4-on (Aloesin), entsprechend der Formel



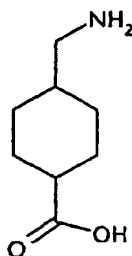
17. Bornyl- und Cinnamat-Derivate, wie 2-Propenoic acid, 3-(4-hydroxyphenyl)-, 1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl ester, endo-; 2-Propenoic acid, 3-(4-methoxyphenyl)-, 1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl ester, endo-; 2-Propenoic acid, 3-(4-hydroxyphenyl)-, 1-methyl-3-(2,2,6-trimethylcyclohexyl)propyl ester; 2-Propenoic acid, 3-phenyl-, 1-methyl-3-(2,2,6-trimethylcyclohexyl)propyl ester; 2-Propenoic acid, 3-[4-(u-D-glucopyranosyloxy) phenyl]-, (1 R,2S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl ester.

18. Azulene und deren Derivate, wie z.B. Guajazulen oder Vetivazulen, sowie Guaiol;

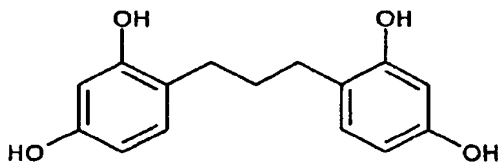
19. Zellbotenstoffe, wie Zytokine; Prostaglandine und Peptidwachstumsfaktoren;

20.  $\alpha$ -Hydroxy-Carbonsäuren, wie z.B. die  $\alpha$ -Hydroxypropionsäure (Milchsäure) sowie die Zitronen- und Aconit-säure

21. Verbindung der Formel



22. Verbindung der Formel



[0021] Vorzugsweise werden als Komponente (b) Kojisäure,  $\alpha$ -Arbutin, Quercitin, Aloesin, Azelainsäure, Guaiol, Ellagsäure und deren Ester eingesetzt.

[0022] Jede der oben angegebenen Inhibitoren können als Einzelverbindungen oder als Gemische untereinander in der erfindungsgemässen Zusammensetzung verwendet werden.

[0023] Es können auch mehr als eine der zusätzlichen hautaufhellenden Verbindungen verwendet werden, wie z.B.

# EP 1 366 757 A1

zwei, drei oder vier weitere Verbindungen der Komponente (b).

[0024] Vorzugsweise ist das Verhältnis der Komponente (a) : (b) 1 : 99, vorzugsweise 5 : 95, und insbesondere 10 : 90 bis 99 : 1, vorzugsweise 95 : 5, und insbesondere 90 : 10 Gew.-% der Komponente (b).

[0025] Insbesondere sind Mischungen aus (a) und (b) bevorzugt, worin das Verhältnis (a) : (b) von 20 : 80, vorzugsweise 30 : 70 bis 80 : 20, vorzugsweise 70 : 30 ist.

[0026] Die letztgenannten Zusammensetzungen können u.a. zur Verbesserung der Löslichkeit oder zur Erhöhung der die Haut aufhellenden Wirkung eingesetzt werden.

[0027] Weiterhin können die erfindungsgemäss verwendeten Zusammensetzungen als Komponente (c) einen oder mehrere UV-A- oder UV-B-Absorber der folgenden Substanzklassen enthalten:

1. p-Aminobenzoessäurederivate, wie z.B. 4-Dimethylaminobenzoessäure-2-ethylhexylester;
2. Salicylsäurederivate, wie z.B. Salicylsäure-2-ethylhexylester;
3. Benzophenonderivate, wie z.B. 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon und sein 5-sulfonsäurederivat;
4. Dibenzoylmethanderivate, wie z.B. 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
5. Diphenylacrylate, wie z.B. 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenyl acrylat und 3-(Benzofuranyl)-2-cyanoacrylat;
6. 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und -ester;
7. Benzofuranderivate, insbesondere 2-(p-Aminophenyl)benzofuranderivate, beschrieben in der EP-A-582,189, US-A-5,338,539, US-A-5,518,713 und der EP-A-613,893;
8. polymere UV-Absorber wie z.B. die in der EP-A-709,080 beschriebenen Benzylidenmalonatderivate;
9. Zimtsäurederivate, wie z.B. die in der US-A-5,601,811 und WO 97/00851 offenbarten 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester bzw. Isoamylester oder Zimtsäurederivate;
10. Campherderivate, wie z.B. 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on, 3-Benzyliden-bornan-2-on, N-[2(und 4)-2-Oxyborn-3-yliden-methyl]-benzyl]acrylamid-Polymer, 3-(4'-Trimethylammonium)-benzyliden-bornan-2-on methylsulfat, 3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]heptan-1-methansulphonsäure) und Salze, 3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und Salze; Campherbenzalkoniummethosulfat;
11. Hydroxyphenyltriazinverbindungen, wie z.B. 2-(4'-Methoxyphenyl)-4,6-bis(2'-hydroxy-4'-n-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-(2-methoxyethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(tris(trimethylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(2"-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(1',1',1',3,5',5',5'-Heptamethyltrisilyl-2"-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-ethylcarboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin;
12. Benzotriazolverbindungen, wie z.B. 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol;
13. Trianilino-s-Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianilin-(p-carbo-2'-ethyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin sowie die in der US-A-5,332,568, EP-A-517,104, EP-A-507,691, WO 93/17002 und EP-A-570,838 offenbarten UV-Absorber;
14. 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salze;
15. Menthyl-o-aminobenzoat;
16. TiO<sub>2</sub> (unterschiedlich umhüllt), ZnO und Mica.

[0028] Auch die in "Sunscreens", Eds. N.J. Lowe, N.A.Shaath, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel oder in Cosmetics & Toiletries (107), 50ff (1992) beschriebenen UV-Absorber können als zusätzliche UV-Schutzstoffe verwendet werden.

[0029] Besonders bevorzugt sind hierbei die in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Lichtschutzmittel:

Tabelle 2

INCI	Chemical Name	CAS No.
3-BENZYLIDENE CAMPHOR	1,7,7-trimethyl-3-(phenylmethylene)bicyclo [2.2.1] heptan-2-one	15087-24-8
4-METHYLBENZYLIDENE E CAMPHOR	(+/-)-1,7,7-trimethyl-3-[(4-methylphenyl)methylene]bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	36861-47-9
BENZOPHENONE-10	(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)(4-methylphenyl)methanone	1641-17-4
BENZOPHENONE-1	2,4-dihydroxybenzophenone	131-56-6

EP 1 366 757 A1

Tabelle 2 (fortgesetzt)

	INCI	Chemical Name	CAS No.
5	BENZOPHENONE-2	2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone	131-55-5
	BENZOPHENONE-3	2-Hydroxy-4-methoxy benzophenone;	131-57-7
	BENZOPHENONE-4	2-Hydroxy-4-methoxy benzophenone-5-sulfonic acid	4065-45-6
10	BENZOPHENONE-6	2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone	131-54-4
	BENZOPHENONE-8	2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone	131-53-3
	BENZYLIDENE CAMPHOR SULFONIC ACID	Alpha-(2-oxoborn-3-ylidene)toluene-4-sulphonic acid and its salts	56039-58-8
15	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	1-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-3-(4-methoxyphenyl)propane-1,3-dione	70356-09-1
	CAMPHOR BENZALKONIUM METHOSULFATE	Methyl N,N,N-trimethyl-4-[(4,7,7-trimethyl-3-oxobicyclo[2,2,1]hept-2-ylidene)methyl]anilinium sulphate;	52793-97-2
20	CINOXATE	2-Ethoxyethyl-p-methoxycinnamate	104-28-9
	DEAMETHOXYCINNAMATE	Diethanolamine salt of p-methoxy hydro cinnamate	56265-46-4
25	DIISOPROPYL METHYL CINNAMATE	2-propenoic acid, 3-[2,4-bis(1-methylethyl)phenyl]-, methyl ester	32580-71-5
	DIPROPYLENE GLYCOL SALICYLATE	Dipropylene glycol salicylate	7491-14-7
	ETHYL DIHYDROXYPROPYL PABA	Ethyl 4-bis(2-hydroxypropyl)-aminobenzoate	58882-17-0
30	ETHYL DIISOPROPYLCINNAMATE	Ethyl 3-[2,4-bis(1-methylethyl)phenyl]acrylate	32580-72-6
	ETHYL METHOXYCINNAMATE	Ethyl p-methoxycinnamate	1929-30-2
	GLYCERYL OCTANOATE DIMETHOXYCINNAMATE		
35	GLYCERYL PABA	Glycerol 1- (4-aminobenzoate)	136-44-7
	HOMOSALATE	3,3,5-Trimethyl cyclohexyl-2-hydroxy benzoate	118-56-9
	ISOAMYL p-METHOXYCINNAMATE	Isopentyl p-methoxycinnamate	71617-10-2
40	ISOPROPYL DIBENZOYLMETHANE	1-[4-(1-methylethyl)phenyl]-3-phenylpropane-1,3-dione	63250-25-9
	ISOPROPYL METHOXYCINNAMATE	Isopropyl p-methoxycinnamate	5466-76-2
	LAWSONE	2-Hydroxy-1,4-naphthoquinone	83-72-7
45	MENTHYL ANTHRANILATE	Menthyl-o-aminobenzoate	134-09-8
	MENTHYL SALICYLATE	Menthyl salicylate	89-46-3
	OCTOCRYLENE	2-Ethylhexyl 2-cyano,3,3-diphenylacrylate	6197-30-4
50	ETHYLHEXYL DIMETHYL PABA	2- ethylhexyl 4- (dimethylamino)benzoate	21245-02-3
	ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE	2- ethylhexyl 4-methoxycinnamate	5466-77-3
	ETHYLHEXYL SALICYLATE	2- ethylhexyl salicylate	118-60-5
55	ETHYLHEXYL TRIAZONE	Benzoic acid, 4, 4', 4''- (1, 3, 5- triazine- 2, 4, 6- triyltriamino)tris-, tris(2- ethylhexyl) ester; 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazine	88122-99-0

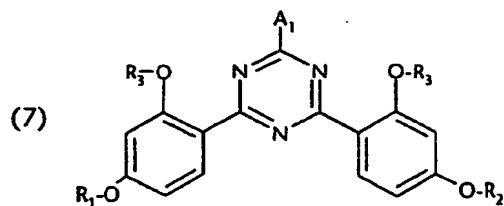
EP 1 366 757 A1

Tabelle 2 (fortgesetzt)

INCI	Chemical Name	CAS No.
PABA	4- aminobenzoic acid	150-13-0
PEG-25 PABA	Benzoic acid, 4-amino-, ethylester, polymer with oxirane	113010-52-9
PENTYL DIMETHYL PABA	amyl dimethyl PABA	14779-78-3
PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID	2- phenyl-1 H-benzimidazole-5-sulphonic acid	27503-81-7
POLYACRYLAMIDOMETHYL BENZYLIDENE CAMPHOR		113783-61-2
TEA-SALICYLATE	Triethanolamine salicylate	2174-16-5
TEREPHTHALYLIDENE DICAMPHOR SULFONIC ACID	3, 3'- (1, 4- phenylenedimethylene)bis [7,7-dimethyl- 2- oxo- bicyclo[2.2.1 ]heptane- 1-methanesulfonic acid]	90457-82-2
TITANIUM DIOXIDE	Titanium dioxide	13463-67-7
DIGALLOYL TRIOLEATE	Digalloyl trioleate	17048-39-4
ZINC OXIDE	Zinc oxide	1314-13-2
METHYLENE BIS-BENZOTRIAZOLYL TETRAM ETHYLBUTYLPHENOL	2,2'-Methylene-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)- 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol]	103597-45-1
BIS-ETHYLHEXYLOXYPHENOL METHOXYPHENYLTRIAZINE	2,4-bis[[4-(2-ethylhexyloxy)-2-hydroxy]phenyl]- 6-(4-methoxyphenyl)-(1,3,5)triazine	187393-00-6
BISIMIDAZYLATE	1 H-Benzimidazole-4,6-disulfonic acid, 2,2'-(1,4-phenylene)bis-, disodium salt	180898-37-7
DIETHYLHEXYL BUTAMIDO TRIAZONE	Benzoic acid, 4,4'-[[6-[[[4-[(1,1-dimethylethyl) amino]carbonyl]phenyl]amino]1,3,5-triazine- 2,4-diyldimino]bis-, bis(2-ethylhexyl)ester	154702-15-5
	Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl- 6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1 -[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-	155633-54-8
BENZYLIDENE MALONATE POLYSILOXANE	alpha-(trimethylsilyl)-omega-(trimethylsilyloxy) poly[oxy(dimethyl)silylene]-co-[oxy(methyl) (2-{p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy}- 1-methyleneethyl)silylene]-co-[oxy(methyl)(2- {p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy}prop- 1-enyl)silylene]	207574-74-1
	2-(4-Diethylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoic acid hexylester	302776-68-7

Jedes der oben angegebenen Lichtschutzmittel, insbesondere die in der Tabelle 2 als bevorzugt angegebenen Lichtschutzmittel, können als Einzelverbindungen oder auch als Mischungen untereinander verwendet werden, wie z.B. zwei, drei, vier, fünf oder sechs der in der Tabelle angegebenen Lichtschutzmittel.

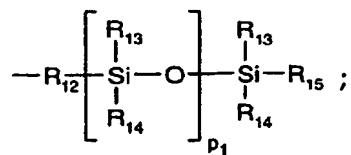
[0030] Vorzugsweise werden in der erfindungsgemäss verwendeten Zusammensetzung als Komponente (c) Triazin-UV-Absorber der Formel



verwendet, worin

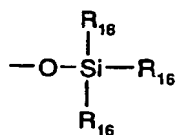
$R_1$  und  $R_2$ , unabhängig voneinander,  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkyl;  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkenyl; einen Rest der Formel  $-CH_2-CH(-OH)-CH_2-O-T_1$ ; oder

$R_1$  und  $R_2$  einen Rest der Formel



$R_{12}$  die direkte Bindung; einen geradkettigen oder verzweigten  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest oder einen Rest der Formel  $-C_{m_1}H_{2m_1}$  oder  $-C_{m_1}H_{2m_1}-O-$  ;  
 $R_{13}$ ,  $R_{14}$  und  $R_{15}$ , unabhängig voneinander,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl;  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy oder einen Rest

der Formel

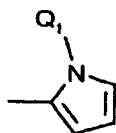


$R_{16}$   $C_1$ - $C_5$ -Alkyl;  
 $m_1$  und  $m_3$ , unabhängig voneinander, 1 bis 4;  
 $p_1$  0 oder eine Zahl von 1 bis 5;

$A_1$  einen Rest der Formel



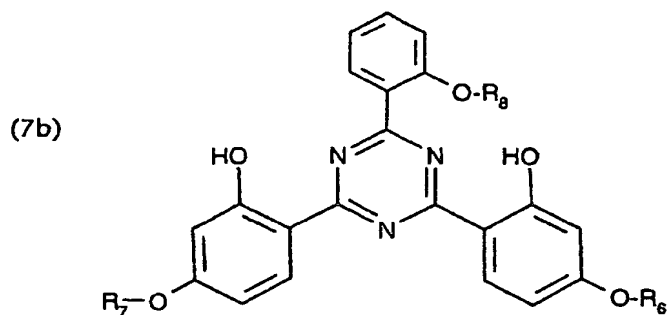
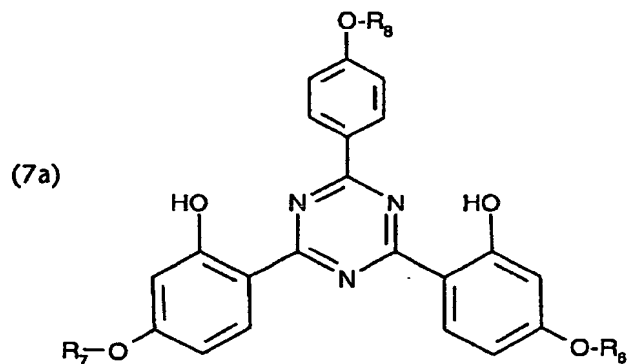
oder der Formel



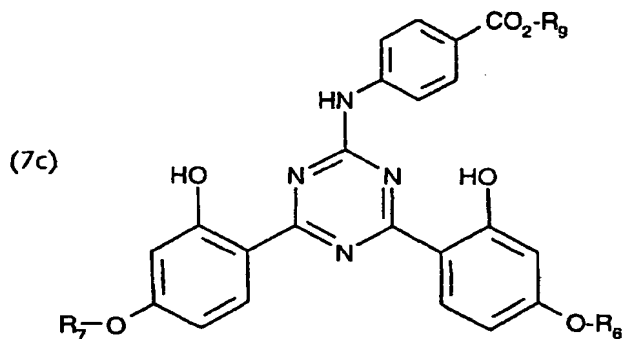
- $R_3$  Wasserstoff;  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl;  $-(CH_2CHR_5-O)_{n_1}-R_4$ ; oder einen Rest der Formel  $-CH_2-CH(-OH)-CH_2-O-T_1$ ;  
 $R_4$  Wasserstoff; M;  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl; oder einen Rest der Formel  $(CH_2)_{m_2}-O-T_1$   
 $R_5$  Wasserstoff; oder Methyl;  
 $T_1$  Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl;  
 $Q_1$   $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl;  
M ein Metallkation;  
 $m_2$  1 bis 4; und  
 $n_1$  1-16;

bedeuten.

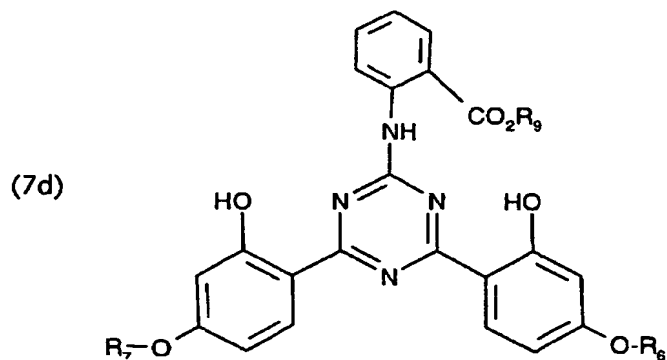
[0031] Besonders bevorzugt sind dabei die Verbindungen der Formeln



der Formel



oder der Formel



worin

$R_6$  und  $R_7$ , unabhängig voneinander,  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkyl; oder  $-CH_2-CH(-OH)-CH_2-O-T_1$ ;  
 $R_8$   $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl oder einen Rest der Formel



$R_9$  Wasserstoff; M;  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl; oder einen Rest der Formel  $-(CH_2)_m-O-T_2$ ;  
 $T_1$  und  $T_2$  unabhängig voneinander, Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl; und  
 $m$  1 bis 4;

bedeuten.

**[0032]** Im Vordergrund des Interesses stehen Verbindungen der Formel (7a) und (7b), worin  $R_6$  und  $R_7$ , unabhängig voneinander,  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkyl; oder  $-CH_2-CH(-OH)-CH_2-O-T_1$ ;

$R_8$   $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl;

sowie Verbindungen der Formel (7a) und (7b), worin

$R_6$  und  $R_7$ , unabhängig voneinander,  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkyl oder  $-CH_2-CH(-OH)-CH_2-O-T_1$ ; und  
 $T_1$  Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl;

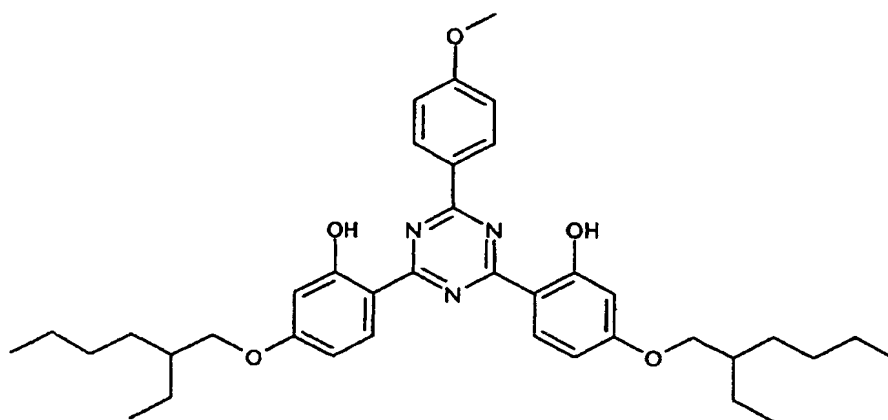
bedeuten.

[0033] Als Beispiele für Verbindungen der Formel (7) seien genannt:

2-(4'-Methoxyphenyl)-4,6-bis(2'-hydroxy-4'-n-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin;  
 2,4-Bis-([4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2'-hydroxy]-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin;  
 2,4-Bis-([4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-[4-(2-methoxyethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin;  
 2,4-Bis-([4-(tris(trimethylsiloxy-silyl)propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin;  
 2,4-Bis-([4-(2"-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin;  
 2,4-Bis-([4-(1',1',1',3',5',5',5'-Heptamethyltrisilyl-2"-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin;  
 2,4-Bis-([4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-[4-ethylcarboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin; oder  
 2,4-Bis-([4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-(1-methylpyrrol-2-yl)-1,3,5-triazin.

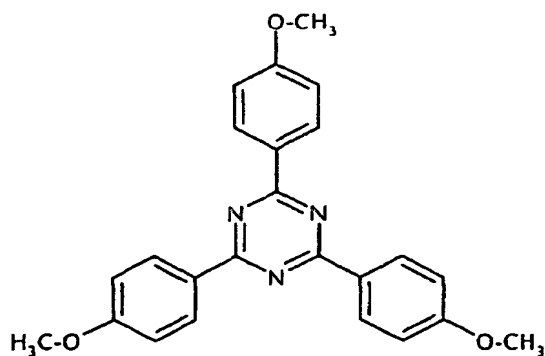
[0034] Ganz besonders bevorzugt sind dabei solche Triazinverbindungen der Formel (2) bei denen R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> die gleiche Bedeutung haben und insbesondere die Verbindung der Formel

(7e)

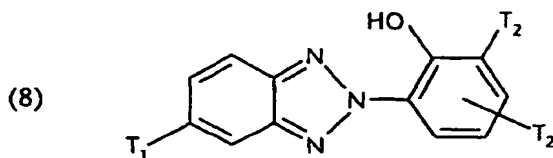


oder

(7f)



[0035] Weiterhin werden erfindungsgemäss als organische UV Absorber Benzotriazolverbindungen der Formel

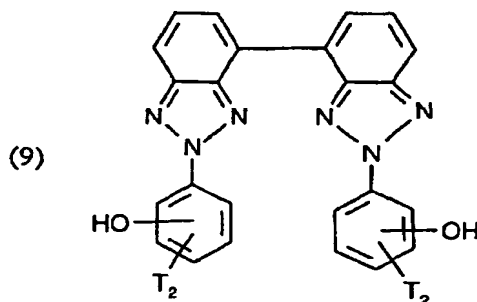


eingesetzt, worin

T<sub>1</sub> Wasserstoff; oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>alkyl und

T<sub>2</sub> nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, vorzugsweise t-Butyl, oder mit Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, vorzugsweise α, α-Dimethylbenzyl.

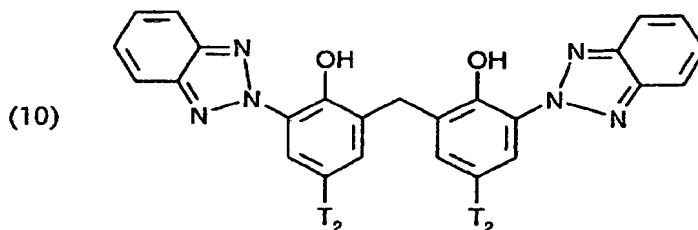
**[0036]** Bevorzugte, erfindungsgemäss eingesetzte Benztriazolverbindungen entsprechen der Formel



worin

T<sub>2</sub> Wasserstoff; oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise iso-Octyl bedeutet.

**[0037]** Weiterhin werden bevorzugt Benztriazolverbindungen der Formel



eingesetzt, worin

T<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkyl, vorzugsweise iso-Octyl bedeutet,

**[0038]** Weitere bevorzugte, erfindungsgemäss eingesetzte Verbindungen entsprechend Komponente (c) sind Octylmethoxycinnamat oder Benzophenon 3.

**[0039]** Neben den Komponenten (a), (b) und (c) können in der erfindungsgemässen Zusammensetzung als Komponente (d) auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut bzw. Haare eindringt. Diese Eigenschaft ist beim kosmetischen Lichtschutz erwünscht, da unter UV- und Lichteinfluss sowohl in Formulierungen als auch auf der Haut schädliche Radikale gebildet werden können. Durch Ausrüstung der erfindungsgemässen Zusam-

mensetzungen mit Antioxidantien wird neben dem Schutz vor UV-Schäden gleichzeitig ein Schutz gegen den photochemischen Abbau von Bestandteilen in der Formulierung erreicht. Typische Beispiele für solche Antioxidantien sind:

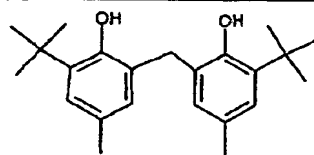
- Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate,
- 5 - Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate,
- Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin),
- Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate,
- Chlorogensäure und deren Derivate,
- Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure),
- 10 - Aurothioglycose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\alpha$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze,
- Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie
- 15 - Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen, ferner
- (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B.  $\alpha$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure),
- 20 Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (z.B. Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Hamsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>), Selen
- 25 und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäss geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

[0040] Ferner seien die in untenstehender Tabelle aufgeführten phenolischen Antioxidantien genannt.

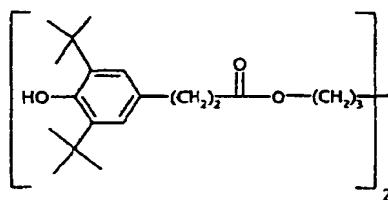
Tabelle 3:

Verbindung der  
Formel

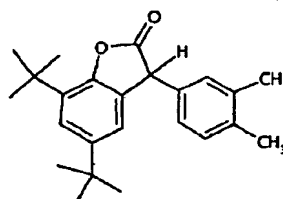
(AO 1)



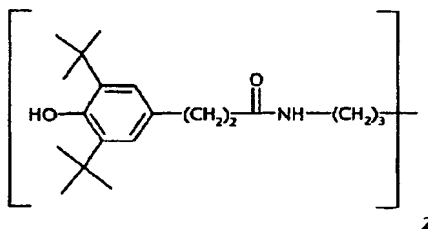
(AO 2)



(AO 3)



(AO 4)



(AO 5)

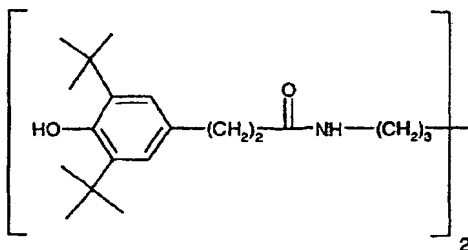
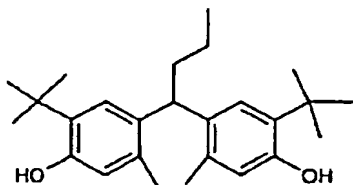


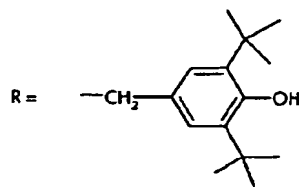
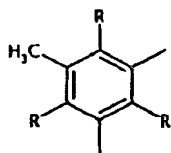
Tabelle 3:

Verbindung der  
Formel

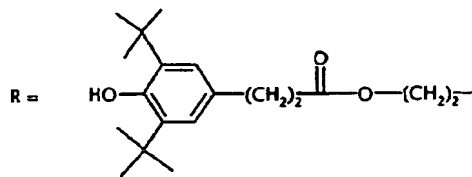
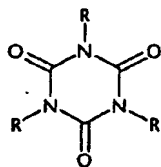
(AO 6)



(AO 7)



(AO 8)



(AO 9)

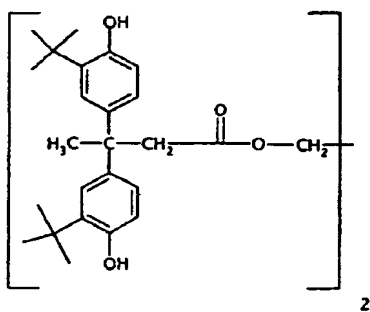
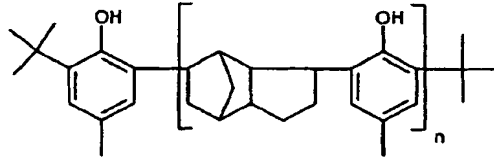


Tabelle 3:

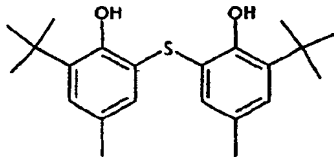
Verbindung der  
Formel

(AO 10)

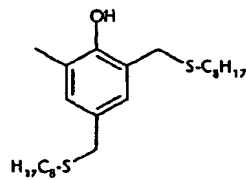


$n = 1-3$

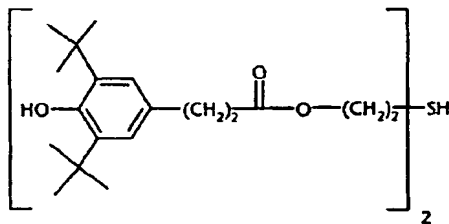
(AO 11)



(AO 12)



(AO 13)



(AO 14)

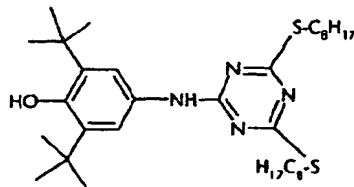
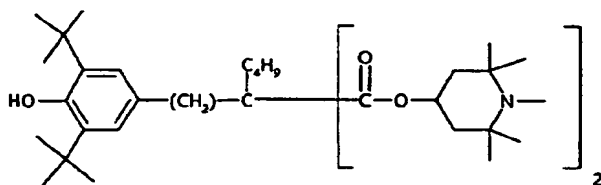


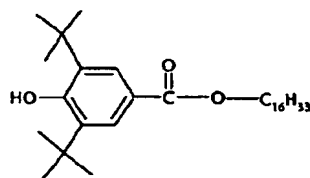
Tabelle 3:

Verbindung der  
Formel

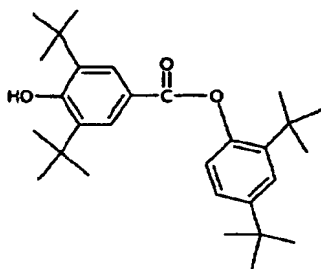
(AO 15)



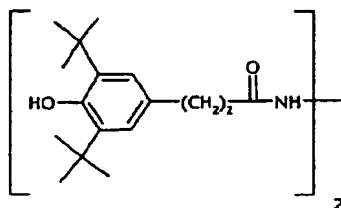
(AO 16)



(AO 17)



(AO 18)



(AO 19)

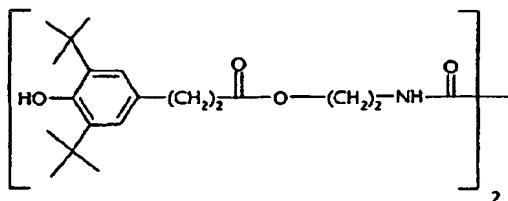
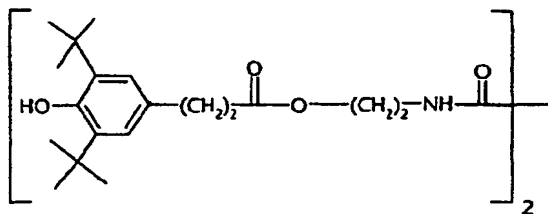


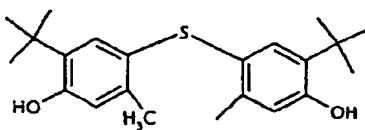
Tabelle 3:

Verbindung der  
Formel

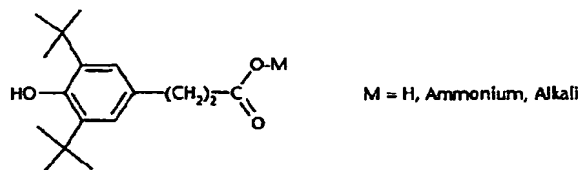
(AO 20)



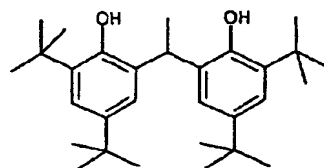
(AO 21)



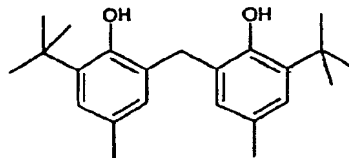
(AO 22)



(AO 23)



(AO 24)



(AO 25)

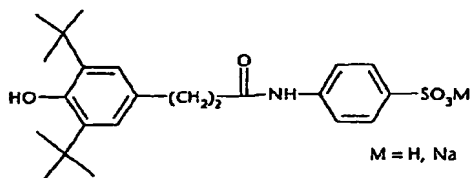
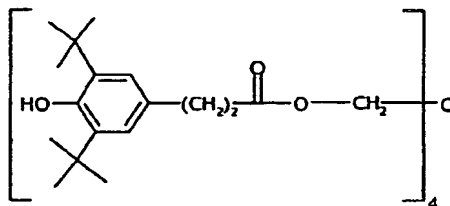


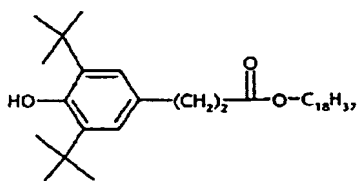
Tabelle 3:

Verbindung der  
Formel

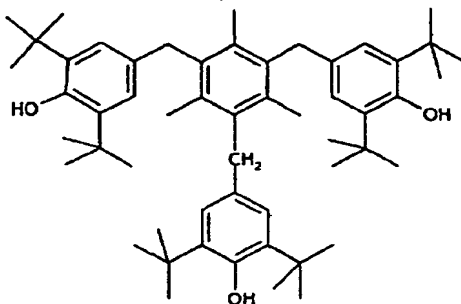
(AO 26)



(AO 27)



(AO 28)



[0041] Ferner kommen für die erfindungsgemässe Zusammensetzung auch sterisch gehinderte Amine (auch HALS-Verbindungen (= "Hindered Amine Light Stabilizers") genannt) in Betracht.

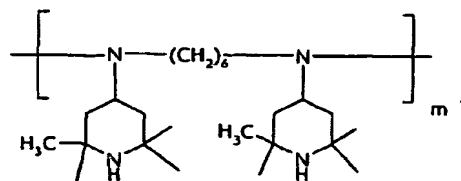
[0042] Vorzugsweise handelt es sich dabei um ein 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinderivate.

[0043] Beispiele für erfindungsgemäss einsetzbare Tetraalkylpiperidinderivate sind der EP-A-356677, Seiten 3-17, Abschnitte a) bis f) zu entnehmen. Die genannten Abschnitte dieser EP-A werden als Teil der vorliegenden Beschreibung betrachtet. Besonders zweckmäßig setzt man folgende Tetraalkylpiperidinderivate ein:

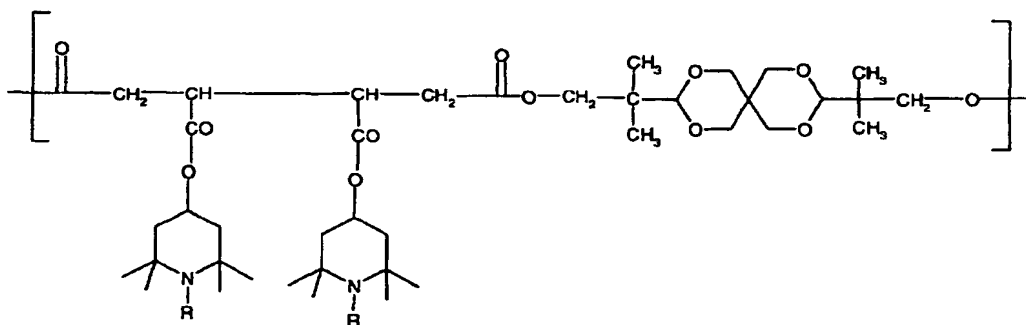
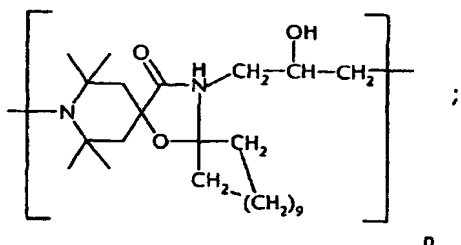
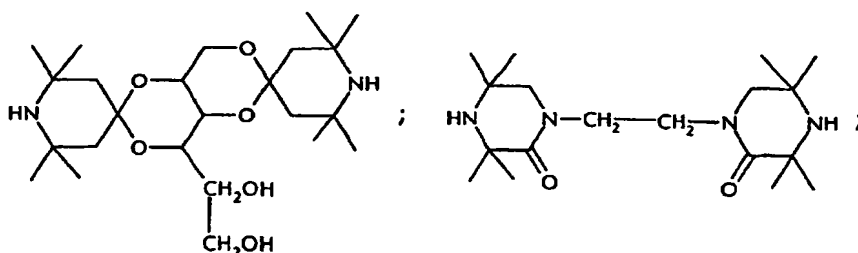
Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitritotriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetracetat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-nbutylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-nbutylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion, Gemisch von 4-Hexadecyloxy- und 4-

# EP 1 366 757 A1

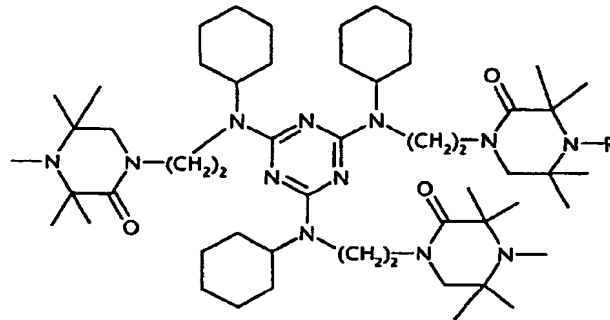
Stearyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, -2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 1,2-Bis(3-aminopropyl-amino)-ethan und 2,4,6-trichlor-1,3,5-triazin sowie 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (CAS Reg. No. [136504-96-6]); (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, (1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecyl-succinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decan. Umsetzungsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decan und Epichlorhydrin, Tetra(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-butan-1,2,3,4-tetracarboxylat, Tetra(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-butan-1,2,3,4-tetracarboxylat, 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxo-dispiro[5.1.11.2]-heneicosan, 8-Acetyl-3-dodecyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4,5]-decan-2,4-dion, oder eine  
[0044] Verbindung der Formel



wobei m ein Wert von 5-50 bedeutet,



R = H oder CH<sub>3</sub> oder



R = H oder CH<sub>3</sub>

**[0045]** Der Anteil der Antioxidantien liegt dabei gewöhnlich zwischen 0,001 und 30, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemässen Zusammensetzung.

**[0046]** Die als zusätzliche Substanzen der Komponente (b), (c) bzw. (d) können verschiedene Funktionen haben:

a. direkter Einfluss auf die Melaninsynthese, wie z.B. Pyranderivate, insbesondere Kojisäure, 4-Hydroxyphenyl-D-glucopyranosid ( $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Arbutin), Resorcinderivate, wie z.B. Resorcin, Benzo[b]pyranderivate, wie z.B. 8u-Glycopyranosyl-7-hydroxy-5-methyl-2-(2-oxopropyl)-4H-1-Benzopyran-4-on (Aloesin) oder Ellagsäure, Azulen, Guaiol und Vitamin C.

b. indirekter Einfluss auf die Melaninsynthese via interagierende Zellen, wie z.B. Vitamin A, Zytokine, Prostaglandine oder Wachstumsfaktoren;

c. indirekter Einfluss durch mechanisches Abschälen der Hornhaut, wie z.B. Salicylsäure oder Lactate, wie z.B. Milchsäure

d. indirekter Einfluss durch UV-Schutz: UV-A-Filter

**[0047]** In der untenstehenden Tabelle 3 sind Beispiele von Mischungen von Hydroxydiphenyletherverbindungen der Formel (1) (Komponente (a)) mit weiteren die Haut aufhellenden Wirksubstanzen (Komponente (b)) und UV-Absorbieren (Komponente (c)) zusammengestellt. Die Angaben beziehen sich auf Gew.-% in der kosmetischen Endformulierung.

Tabelle 3

Formulierung											
Komponente	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
Komponente (a) (Summe)	0,05	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,5	1	
(a <sub>1</sub> )	0,05	0,1	0,1	0,12	0,2	0,3	0,3	0,3	0,5	1	0
Komponente (b) (Summe)	0,1	0,2	0,4	0,2	0,1	0,2	0,3	0,5	0,3	5	5
(b <sub>1</sub> )	0,05	0,1	0,2		0,1			0,2	0,3		
(b <sub>2</sub> )	0,05		0,1	0,2		0,1		0,3		2	2
(b <sub>3</sub> )		0,1					0,1				
(b <sub>4</sub> )			0,1			0,1					
(b <sub>5</sub> )		0,5						0,3			
(b <sub>6</sub> )								0,2			
(b <sub>7</sub> )			0,5								

EP 1 366 757 A1

Tabelle 3 (fortgesetzt)

Formulierung											
Komponente	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
(b <sub>8</sub> )		2									
(b <sub>9</sub> )	0,05		0,1								
(b <sub>10</sub> )					0,1						
(b <sub>11</sub> )							0,2			3	3
Komponente (c) (Summe)	30	25	15	25	20	0	35	15	20	10	10
(C <sub>1</sub> )	5				5						
(C <sub>2</sub> )	2						5			2	2
(C <sub>3</sub> )		10	5								
(C <sub>4</sub> )	10				2						
(C <sub>5</sub> )	5						5				
(C <sub>6</sub> )									5		
(C <sub>7</sub> )			5	10				5			
(C <sub>8</sub> )			5	5							
(C <sub>9</sub> )				5			5	5			
(C <sub>11</sub> )					8						
(C <sub>12</sub> )							5				
(C <sub>13</sub> )		5									
(C <sub>14</sub> )		5		5			8				
(C <sub>15</sub> )					5						
(C <sub>16</sub> )							2		2		
(C <sub>17</sub> )	3							5			
(C <sub>18</sub> )	2						5				
(C <sub>19</sub> )	2								3		
(C <sub>20</sub> )		3								3	3
(C <sub>20</sub> )		2							5		
(C <sub>21</sub> )									2		
(C <sub>22</sub> )									3		
(C <sub>23</sub> )										5	5
Komponente (d) (Summe)	1,1		0,3		0,1	0,2				0,3	0,3
(d <sub>1</sub> )	0,1				0,1					0,1	0,1
(d <sub>2</sub> )	1										
(d <sub>3</sub> )			0,3			0,2				0,2	0,2

(a <sub>1</sub> )	Hydroxydiphenyletherverbindung der Formel (1)
(b <sub>1</sub> )	5-HYDROXY-2-HYDROXY-METHYL-4H-PYRAN-4-ONE (= KOJIC SÄURE) [501-30-4]
(b <sub>2</sub> )	4-HYDROXYPHENYL β-D-GLU-COPYRANOSIDE (= ARBUTIN) [497-76-7]

EP 1 366 757 A1

(fortgesetzt)

	(b <sub>3</sub> )	(2,5-DIOXO-4-IMIDAZOLI-DINYL)- UREA (= ALLAN-TOIN) [97-59-6]
5	(b <sub>4</sub> )	2-(3,4-DIHYDROXYPHE-NYL)-3,5,7-TRIHYDROXY-4H-1-BENZOPYRAN-4-ONE (= QUERCITIN) [117-39-5]
	(b <sub>5</sub> )	GUAJOL
	(b <sub>6</sub> )	AZULEN
10	(b <sub>7</sub> )	SALICYLSÄURE
	(b <sub>8</sub> )	MILCHSÄURE
	(b <sub>9</sub> )	RESORCIN
	(b <sub>10</sub> )	ALOESIN
15	(b <sub>11</sub> )	1,7-HEPTANEDICARB-OXYLIC ACID (=AZELAIC ACID) [123-99-9]
	(C <sub>1</sub> )	BENZENESULFONIC ACID, 3-(2H-BENZOTRIAZOL-2-YL)-4-HYDROXY-5-(1-METHYLPROPYL)-, MONOSODIUM SALT [92484-48-5]
	(C <sub>2</sub> )	PROPYL GALLATE [121-79-9]
20	(C <sub>3</sub> )	N-[3-(3,5-DI-TERT-BUTYL-4-HYDROXYPHENYL)PROPIONYL] SULFANILIC ACID (OR SALTS E.G. WITH SODIUM)
	(C <sub>4</sub> )	BENZYLIDENE MALONATE POLYSILOXANE [207574-74-1]
25	(C <sub>5</sub> )	DROMETRIZOLE TRISILOXANE [155633-54-8] (15)
	(C <sub>6</sub> )	DIETHYLHEXYL BUTAMIDO TRIAZONE [154702-15-5] (10)
	(C <sub>7</sub> )	PHENOL, 2,2'-(6-(4-METHOXY-PHENYL)-1,3,5-TRIAZINE-2,4-DIYL)BIS[5-[(2-ETHYLHEXYL)OXY]-] [187393-00-6] (10)
30	(C <sub>8</sub> )	1 H-BENZIMIDAZOLE-4,6-DISULFONIC ACID, 2,2'-(1,4-PHENYLENE)BIS-, DISODIUM SALT [180898-37-7] (10)
	(C <sub>9</sub> )	BIS-BENZOTRIAZOLYL TETRA-METHYLBUTYL-PHENOL [103597-45-1] (10)
	(C <sub>10</sub> )	TEREPHTHALYLIDENE (C10)DICAMPOR SULFONIC ACID [90457-82-2] (10)
35	(C <sub>11</sub> )	POLYACRYLAMIDOMETHYL BENZYLIDENE CAMPHOR [113783-61-2] (6)
	(C <sub>12</sub> )	PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID [27503-81-7] (8)
	(C <sub>13</sub> )	ETHYLHEXYL METHOXYCINNA-MATE [5466-77-3] (10)
40	(C <sub>14</sub> )	OCTOCRYLENE [6197-30-4] (10)
	(C <sub>15</sub> )	CAMPOR BENZALKONIUM METHOSULFATE [52793-97-2] (6)
	(C <sub>16</sub> )	BUTYL METHOXYDIBENZOYL-METHANE [70356-09-1] (5)
	(C <sub>17</sub> )	BENZOPHENONE-3 [131 -57-7](10)
45	(C <sub>18</sub> )	BENZOPHENONE-4 [4065-45-6](5)
	(C <sub>19</sub> )	1-DODECANAMINIUM, N-[3-[[4-(DIMETHYLAMINO)-BENZOYL]AMINO]PROPYL]-N,N-DIMETHYL-, SALT WITH 4-METHYL-BENZENE-SULFONIC ACID [156679-41-3]
50	(C <sub>20</sub> )	1-PROPANAMINIUM, N,N,N-TRIMETHYL-3-[(1-OXO-3-PHENYL-2-PROPENYL)AMINO] CHLORIDE [177190-98-6]
	(C <sub>21</sub> )	3-BENZYLIDENE CAMPHOR [15087-24-8] (2)
	(C <sub>22</sub> )	4-METHYLBENZYLIDENE CAMPHOR [36861-47-9] (4)
55	(C <sub>23</sub> )	BENZYLIDENE CAMPHOR SULFONIC ACID [56039-58-8] (6)
	(d <sub>1</sub> )	Vitamin A
	(d <sub>2</sub> )	Vitamin C

(fortgesetzt)

(d <sub>3</sub> )	Vitamin C palmitat
-------------------	--------------------

**[0048]** Die erfindungsgemässen Hydroxydiphenyletherverbindungen bzw. Mischungen dieser Verbindungen mit einem oder mehreren Vertretern der Komponente (b) und/oder (c) lassen sich als kosmetische Formulierungen einsetzen.

**[0049]** Ein weiterer Erfindungsgegenstand stellt daher eine kosmetische Formulierung dar. Sie ist dadurch gekennzeichnet, dass sie

- (a) eine Verbindung der Formel (1); und gegebenenfalls
- (b) weitere die Haut aufhellenden Wirksubstanzen, und gegebenenfalls
- (c) einen oder mehrere UV-A- und/oder UV-B Absorber, und gegebenenfalls
- (d) ein Antioxidans, sowie

kosmetisch verträgliche Hilfs- oder Trägerstoffe enthält.

**[0050]** Vorzugsweise enthält die erfindungsgemässe kosmetische Formulierung 0.001 bis 10, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% der Komponente (a), 0 bis 10, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% der Komponente (b), 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% der Komponente (c) und 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% der Komponente (d).

**[0051]** Gegebenenfalls liegen eine oder mehrere Verbindungen der Komponenten (a) bis (d) in speziellen Trägern vor, wie z.B. Nanotopes, Liposomen, Glaspartikel oder Nanokolloide.

**[0052]** Die erfindungsgemässen kosmetischen Formulierungen eignen sich zum Schützen von ultraviolett empfindlichen organischen Materialien, insbesondere der Haut, und zur Aufhellung der Haut.

**[0053]** Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können sowohl gelöst als auch im mikronisierten Zustand verwendet werden.

**[0054]** Die Herstellung der kosmetischen Zusammensetzungen kann durch physikalisches Mischen der Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c) und (d) mit dem Hilfsstoff durch gewöhnliche Methoden, wie z.B. durch einfaches Zusammenrühren der Einzelkomponenten erfolgen. Der UV-Absorber kann hierbei z.B. ohne weitere Behandlung, oder in mikronisiertem Zustand oder auch als Pulver eingesetzt werden.

**[0055]** Die kosmetischen Zusammensetzungen können beispielsweise Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen, Sprays, Mischliposomen, Liposomengemische, Emulsionen, Wachs/Fett-Massen, Stiftpräparate, Puder oder Salben sein.

**[0056]** Als wasser- und ölhaltige Emulsionen (z.B. W/O-, O/W-, O/W/O-, W/O/W-Emulsionen oder-Mikroemulsionen) enthalten diese beispielsweise

0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, der Komponente (a) und gegebenenfalls (b), (c) und (d),

1 bis 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, mindestens einer Ölkomponente,

0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 4 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, mindestens eines Emulgators,

10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, an Wasser, und

0 bis 88,9 Gew.-%, insbesondere 1 bis 50 Gew.-%, weitere kosmetisch verträgliche Hilfsstoffe.

**[0057]** Als Ölkomponenten von ölhaltigen Zusammensetzungen (z.B. Öle, W/O-, O/W-, O/W/O-, W/O/W-Emulsionen oder-Mikroemulsionen) kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren mit linearen C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>-Alkoholen, Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalkoholen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, insbesondere Dioctylmalate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle (wie Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls), verzweigte pri-

märe Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Din-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-nundecylether, n-Undecyl-n-dodecylether, n-Hexyl-n-undecylether, Di-tert-butylether, Di-isopentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Von Bedeutung sind ferner Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen. Bei dieser Stoffgruppe handelt es sich um die Produkte der Veresterung von Fettsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckabspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen, mit Alkoholen wie beispielsweise Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linoylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleyalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Von besonderer Bedeutung sind hierbei Isopropylmyristat, Isononansäure-C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylester, Stearinsäure-2-ethylhexylester, Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprinal/caprylat und n-Butylstearat. Weiterhin stellen auch Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diester wie Ethylenglycol-dioleat, Ethylenglycol-diisotridecanoat, Propylenglycol-di-(2-ethylhexanoat), Propylenglycol-di-isostearat, Propylenglycol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat und Neopentylglycoldi-caprylat verwendbare ÖlkompONENTEN dar.

**[0058]** Bevorzugte Mono- oder Polyole sind Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Hexylenglykol, Glycerin und Sorbitol. Es können auch zwei- und/oder dreiwertige Metallsalze (Erdalkali, Al<sup>3+</sup> u.a.) einer oder mehrerer Alkylcarbon-säuren verwendet werden.

**[0059]** Die ÖlkompONENTEN können in einer Menge von beispielsweise 1 bis 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet werden.

**[0060]** Für die Zusammensetzungen können jede konventionell einsetzbaren Emulgatoren verwendet werden.

**[0061]** Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus den folgenden Gruppen in Betracht:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie z.B. Cetareth-20 oder Cetareth-12;
- C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Polyole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere an Glycerin;
- Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte, wie z.B. Glyceryl Stearate, Glyceryl Iso-stearate, Glyceryl Oleate, Sorbitan Oleate oder Sorbitan Sesquioleate;
- C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga, wobei Oligomerisierungsgrade von 1,1 bis 5, insbesondere 1,2 bis 1,4, und Glucose als ZuckerkompONENTE, bevorzugt sind;
- Anlagerungsprodukte von 2 bis 60 Mol, insbesondere 15 bis 60 Mol, Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate, Polyglyceryl-3 Diisostearate, Triglyceryl Diisostearate, Polyglyceryl-2 Sesquiisostearate oder Polyglyceryl Dimerate. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose), wie z.B. Polyglyceryl-2-Dihydroxystearate oder Polyglyceryl-2-Diricinoleate;
- Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- Wollwachsalkohole;
- einer oder mehrere ethoxylierte Ester von natürlichen Derivaten, wie z.B. polyethoxylierte Ester von hydrogenier-tem Castor-Öl;
- Silikonöl-Emulgatoren wie z.B. Silikonpolyol;

- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate, wie z.B. Cetyl Dimethicone Copolyol;
- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol (vgl. DE-A-1165574) und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglyucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin, wie z.B. Polyglyceryl-3 Glucose Distearat, Polyglyceryl-3 Glucose Dioleate, Methyl Glucose Dioleate oder Dicoocyl Pentaerythryl Distearyl Citrate sowie
- Polyalkylenglycole.

**[0062]** Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei in der Regel um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind z.B. aus der DE-A-2024051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

**[0063]** C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, dass sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

**[0064]** Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden insbesondere solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quaternäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden insbesondere solche verstanden, die ausser einer C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyloder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind.

**[0065]** Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

**[0066]** Nichtionogene Emulgatoren sind bevorzugt. Unter den genannten nichtionogenen Emulgatoren sind ethoxylierte Fettalkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 4 bis 30 EO-Einheiten besonders bevorzugt.

**[0067]** Die Emulgatoren können in einer Menge von beispielsweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 4 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet werden. Prinzipiell ist es aber auch möglich, auf die Verwendung von Emulgatoren zu verzichten.

**[0068]** Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen, wie beispielsweise Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische oder wässrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/Fett-Massen, Stiftpräparate, Puder oder Salben, können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Silikonverbindungen, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Deowirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellbildner, weitere UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Insektenrepellentien, Solubilisatoren, Parfümöle, Farbstoffe, keimhemmende Mittel und dergleichen enthalten.

**[0069]** Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

**[0070]** Als geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche Tenside sind z.B. Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäurearcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate,  $\alpha$ -Olefinosulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen, zu nennen.

**[0071]** Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat;

Fettsäurealkanamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäure wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

**[0072]** Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren und Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxymethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und diester von Fettsäuren, Polyacrylate (z.B.

**[0073]** Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz oder Ammoniumchlorid.

**[0074]** Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxymethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallyl ammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat® L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallyl ammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemvion), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der FR-A-2,252,840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdi-alkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

**[0075]** Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymer sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

**[0076]** Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Dimethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in Cosm. Toil. 91, 27 (1976).

**[0077]** Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs, hydrierte Ricinusöle, bei Raumtemperatur feste Fettsäureester oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

**[0078]** Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte, Nucleinsäuren/basen, phosphorylierte Basen und Oligonucleotide zu verstehen.

**[0079]** Als Deowirkstoffe kommen z.B. Antiperspirantien wie etwa Aluminiumchlorhydrate in Frage, Hierbei handelt es sich um farblose, hygroskopische Kristalle, die an der Luft leicht zerfließen und beim Endampfen wässriger Aluminiumchloridlösungen anfallen. Aluminiumchlorhydrat wird zur Herstellung von schweißshemmenden und desodorierenden Zubereitungen eingesetzt und wirkt wahrscheinlich über den partiellen Verschluss der Schweißdrüsen durch Eiweiß- und/oder Polysaccharidfällung (vgl. J. Soc. Cosm. Chem. 24, 281 (1973)). Unter der Marke Locron® der

Hoechst AG, Frankfurt (FRG), befindet sich beispielsweise ein Aluminiumchlorhydrat im Handel, das der Formel  $Al_2(OH)_5Cl \times 2,5 H_2O$  entspricht und dessen Einsatz besonders bevorzugt ist (vgl. J. Pharm. Pharmacol. 26, 531 (1975)). Neben den Chlorhydraten können auch Aluminiumhydroxyacetate sowie saure Aluminium/Zirkoniumsalze eingesetzt werden. Als weitere Deowirkstoffe können Esteraseinhibitoren zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Wahrscheinlich wird dabei durch die Spaltung des Citronensäureesters die freie Säure freigesetzt, die den pH-Wert auf der Haut soweit absenkt, dass dadurch die Enzyme inhibiert werden. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw. -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester. Antibakterielle Wirkstoffe, die die Keimflora beeinflussen und schweisszersetzende Bakterien abtöten bzw. in ihrem Wachstum hemmen, können ebenfalls in den Zubereitungen (insbesondere in den Stiftozubereitungen) enthalten sein. Beispiele hierfür sind Chitosan, Phenoxyethanol, Chlorhexidylgluconat und 4(2-t-Butyl-5-methylphenoxy)phenol. Besonders wirkungsvoll hat sich auch 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol erwiesen (Irgasan®, Ciba Specialty Chemicals Inc.).

[0080] Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotropiermittel, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind:

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methylolverbindungen, wie insbesondere Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

[0081] Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in der Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als Insekten-Repellentien kommen z.B. N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insekten-Repellent 3535 in Frage.

[0082] Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und/oder synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind z.B. Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffe sind z.B. Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenwasserstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, u,u-Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen z.B. Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam ein ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetive-

röl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyräl, Citronellol, Phenylethylalkohol, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylmylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, u-Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, iso-E-Super, Fixolide NP, Evemyl, Iraldein gamma, Phenylelessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

[0083] Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, Seiten 81 bis 106 zusammengestellt sind. Die Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

[0084] Typische Beispiele für keimhemmende Mittel sind Konservierungsmittel mit spezifischer Wirkung gegen grampositive Bakterien, wie etwa 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, Chlorhexidin (1,6-Di-(4-chlorphenyl-biguanido)-hexan), Diclosan, 4-(2-t-butyl-5-methylphenoxy)phenol oder TCC (3,4,4'-Trichlorcarbanilid). Auch zahlreiche Riechstoffe und ätherische Öle weisen antimikrobielle Eigenschaften auf. Typische Beispiele sind die Wirkstoffe Eugenol, Menthol und Thymol in Nelken-, Minz- und Thymianöl. Ein interessantes natürliches Deomittel ist der Terpenalkohol Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol), der im Lindenblütenöl vorhanden ist sowie Fraktionen aus der Wasserdampfextrakt des Holzes und/oder der Rinde von Callitris intratropica, welches auch als "blue cypress oil" bekannt ist. Auch Glycerinmonolaurat hat sich als Bakteriostatikum bewährt. Üblicherweise liegt der Anteil der zusätzlichen keimhemmenden Mittel bei 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffanteil der Zubereitungen.

[0085] Weiterhin können die kosmetischen Zusammensetzungen als Hilfsmittel Entschäumer, wie Silicone, Strukturanten, wie Maleinsäure, Lösungsvermittler, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin oder Diethylenglycol, Trübungsmittel, wie Latex, Styrol/PVP- oder Styrol/-Acrylamid-Copolymere, Komplexbildner, wie EDTA, NTA, u-Alanindiessigsäure oder Phosphonsäuren, Treibmittel, wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O Dimethylether, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder Luft, sogenannte Kuppler- und Entwicklerkomponenten als Oxidationsfarbstoffvorprodukte, Reduktionsmittel, wie Thioglycolsäure und deren Derivate, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure oder u-Mercaptoethansulfonsäure, oder Oxidationsmittel, wie Wasserstoffperoxid, Kaliumbromat oder Natriumbromat, enthalten.

[0086] Erfindungsgemäße kosmetische Formulierungen beinhalten die verschiedensten kosmetischen Mittel. Insbesondere kommen z.B. die folgenden Mittel in Betracht:

- Mittel zur Behandlung der Haut zu ihrer Aufhellung, Entfärbung oder Bleichung.
- Mittel zur Beseitigung von Sommersprossen, Alterflecken oder Melaninflecken oder Malen oder zur Behandlung von Überpigmentierung.
- Mittel zur Hautpflege, wie z.B. Hautwasch- und Reinigungsmittel in Form von stückförmigen oder flüssigen Seifen, Syndets oder Waschpasten,
- Hautpflegemittel, wie z.B. Körperlotions, Hautemulsionen, Mehrfachemulsionen oder Hautöle;
- Dekorative Körperpflegemittel, wie z.B. Gesichts-Make-ups in Form von Tages- oder Pudercremes, Gesichtspuder (lose und gepresst), Rouge oder Creme-Make-ups, Lippenpflegemittel, wie z.B. Lippenstift, Lip Gloss, Lippenkonturstift, Nagelpflegemittel, wie Nagellack, Nagellackentferner, Nagelhärter, oder Nagelhautentferner;
- Spezielle Deomittel und Antitranspirantien oder hornhautbeseitigende Mittel;
- Lichtschutzmittel, wie Sonnenmilche, -lotionen, -cremes, -öle, Sun-blockers oder Tropicals, oder After-sun-Präparate;
- Insektenabweisende Mittel ("Repellents"), wie z.B. Insektenöle, -lotionen, -sprays, oder -stifte;
- Deodorantien, wie Deosprays, Pumpsprays, Deogelee, -stifte oder -roller;
- Antitranspirantien, wie z.B. Antitranspirantstifte, -cremes oder -roller;
- Mittel zur Reinigung und Pflege von unreiner Haut, wie z.B. Syndets (fest oder flüssig), Peeling- oder Scrubb-Präparate oder Peeling-Masken;
- Haarentfernungsmittel in chemischer Form (Depilation), wie z.B. Haarentfernungspulver, flüssige Enthaarungsmittel, cremige oder pastöse Enthaarungsmittel, Enthaarungsmittel in Gelform oder Aerosolschäume;
- Rasiermittel, wie z.B. Rasierseife, schäumende Rasiercremes, nichtschäumende Rasiercremes, -schäume, -gele, Preshave-Präparate für die Trockenrasur, Aftershaves oder Aftershave-Lotionen;
- Duftmittel, wie z.B. Duftpässer (Eau de Cologne, Eau de Toilette, Eau de Parfum, Parfum de Toilette, Parfum), Parfümöle oder Parfümcremes.

[0087] Diese aufgezählten Endformulierungen können in den verschiedensten Darreichungsformen vorliegen, wie z.B.

- in Form von flüssigen Zubereitungen als einer W/O- O/W-, O/W/O-, W/O/W-, PIT- und aller Arten von Mikroemulsionen

## EP 1 366 757 A1

- in Form eines Gels,
- in Form eines Öls, einer Creme, Milch oder Lotion,
- in Form eines Make-Ups,
- in Form eines Stiftes,
- 5 - in Form eines Sprays (Spray mit Treibgas oder Pumpspray) oder eines Aerosols,
- in Form eines Schaumes, oder
- in Form einer Paste.

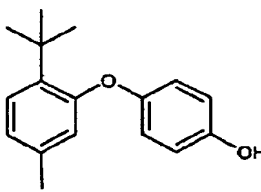
**[0088]** Von besonderer Bedeutung als kosmetische Zusammensetzungen für die Haut sind hierbei:

- Mittel zur Behandlung der Haut zu ihrer Aufhellung, Entfärbung oder Bleichung. zur Beseitigung von Sommersprossen, Alterflecken oder Melaninflecken oder Malen oder zur Behandlung von Überpigmentierung, wie Hautmilche, -lotionen, -cremes, -öle, -gele und Sprays sowie Pasten
  - Lichtschutzmittel, wie Sonnenmilche, -lotionen, -cremes, -öle, Sun-blockers oder Tropicals, After-sun-Präparate.
- 15 Von besonderem Interesse sind hierbei Sonnenschutzcremes, Sonnenschutzlotionen, Sonnenschutzöle, Sonnenschutzmilch sowie Sonnenschutzpräparate in Form eines Sprays.

**[0089]** Die folgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Erfindung, ohne sie auf diese zu beschränken.

BeispieleFormulierungsbeispiele5 Beispiel 1: Grundformulierung

[0090]

	<u>Gew.-%</u>	<u>Kompo- nente</u>	<u>Chemische Bezeichnung</u>
10			
	Teil A:	4,5	A <sub>1</sub>
		5,00	A <sub>2</sub>
15			
	Teil B:	qs 100	B
20	Teil C:	0,10	C <sub>1</sub>
			Hydroxydiphenyletherverbindung der Formel
25			(101) 
30		5,0	C <sub>2</sub>
	Teil D:	0,02	D <sub>1</sub>
		0,02	D <sub>2</sub>
35		0,60	D <sub>3</sub>
		0,80	D <sub>4</sub>
40			

Herstellung:

45 [0091] Teil A wird auf 75°C erhitzt. C<sub>1</sub> wird in C<sub>2</sub> dispergiert. Teil B wird auf 75°C erhitzt. Vor der Emulgierung gibt man Teil C zu Teil A. Teil A wird unter vorsichtigem Rühren zu Teil B gegeben. Anschliessend wird mit einem Ultra Turrax für 10 Sekunden homogenisiert. Dann lässt man die Mischung unter vorsichtigem Rühren auf 60°C abkühlen und gibt D<sub>2</sub> in die Emulsion. D<sub>3</sub> wird unter Rühren hinzugegeben. Man rührt weiter, bis eine Temperatur von 40°C erreicht wird. Man gibt D<sub>1</sub> hinzu und stellt auf den pH-Wert von 6,7 ein.

Beispiel 2: Formulierung Gesichtscreme

[0092] Eine Gesichtscreme wird hergestellt und enthält die folgenden Bestandteile:

55 3,0 Gew.-% Glycerinmonostearate,  
1,5 Gew.-% Bienenwachs,  
0,5 Gew.-% Sorbitanmonooleate,  
5,0 Gew.-% Vaseline, liq.

## EP 1 366 757 A1

10,0 Gew.-% Paraffin,  
1,0 Gew.-% Lecithin,  
0,5 Gew.-% Na N-Stearoyl-L-glutamat,  
0,15 Gew.-% Xanthangum,  
0,2 Gew.-% der Verbindung der Formel (101),  
0,1 Gew.-% Kojic Säure,  
0,1 Gew.-% Methylparaben, und  
H<sub>2</sub>O ad 100 Gew.-%.

### 10 Beispiel 3: Formulierung Hautlotion

#### [0093]

0,2 Gew.-% der Verbindung der Formel (101),  
0,2 Gew.-% Kojisäure,  
0,2 Gew.-% Polyoxyethylen,  
3,0 Gew.-% der Verbindung der Formel (7e),  
1,0 Gew.-% der Verbindung der Formel (10),  
0,05 Gew.-% Castor Öl,  
2 Gew.-% 1,3-Butylene glycol,  
10 Gew.-% Ethanol,

Parfümöle, Stabilisatoren, und Wasser auf 100 Gewichtsanteile

### 25 Beispiel 4: Formulierung eines Sprays

#### [0094]

0,1 -0,5 Gew.-% der Verbindung der Formel (101)  
0,5 - 0,1 Gew.-% Kojic Säure;  
2,0 Gew.-% Solubilisant LRI (von Lcw),  
70 Gew.-% Ethanol<sub>abs</sub>  
Wasser ad 100 %.

### 35 Beispiel 5: Öl in Wasser Formulierung:

#### [0095]

0,05-0,5 Gew.-% der Verbindung der Formel (101) und eine andere hautaufhellende Substanz;  
0,05-5 Gew.-% eines oder mehrerer UV-Absorber;  
12 Gew.-% Glycerylstearat;  
6 Gew.-% Paraffin-Öl;  
6 Gew.-% Caprylic/capric triglycerid;  
4 Gew.-% Glycerol;  
0,2 Gew.-% Dinatrium EDTA  
1,0 Gew.-% Citrat und

Wasser bis auf 100 Gewichtsanteile.

### 50 Beispiel 6: O/W Lotion mit hautaufhellender Wirkung

#### [0096]

	INCI-Name	% w/w (äs supplied)
55	Teil A Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	2.00
	Mineral Oil	5.70

# EP 1 366 757 A1

(fortgesetzt)

	INCI-Name	% w/w (as supplied)
5	Isopropyl Palmitate	5.80
	Caprylic/Capric Triglyceride	6.50
	Ethylhexyl Methoxycinnamate	3.00
	Cetyl Alcohol	0.70
10	Teil B Glycerin	3.00
	Xanthan Gum	0.25
	Ethoxydiglycol	5.00
15	Water	qs to 100
	Teil C Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Ethylparaben (and) Butylparaben (and) Propylparaben (and) Isobutylparaben	0.70
20	Teil D Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol (and) Aqua (and) Decyl Glucoside (and) Propylene Glycol (and) Xanthan Gum	10.00
	Part E Water	10.00
	Alpha-Arbutin	1.00
25	Part F Water (and) Citric Acid	qs to pH 4.5 - 5.0

## Technische Daten

[0097]

PH-Wert	4.5 - 5.0
UVA/UVB-Verhältnis*	0.73 (berechnet)
Kritische Wellenlänge*	384 nm (berechnet)

\* gemessen auf einem Labsphere UV Transmittance Analyzer 2µl/cm<sup>2</sup> auf Transpore Tape

## Herstellung:

[0098] Teil A und B werden getrennt auf 75°C erhitzt. Teil A wird unter Rühren zu Teil B gegeben. Mit einem Ultra Turrax wird bei 10 000 Upm 30 sec homogenisiert. Man lässt auf 40°C abkühlen und inkorporiert Teil C in D (der pH-Wert von Tinosorb M wird vorher mit Zitronensäure t auf 5 eingestellt). Unter vorsichtigem Rühren wird weiter abgekühlt und bei 30°C Teil E inkorporiert. Der pH-Wert wird mit Teil F auf einen Wert zwischen 4.5 und 5.0 eingestellt.

## Beispiel 7: Hautaufhellende Lotion

[0099]

	INCI-Name	% w/w (as supplied)
50	Teil A Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	2.20
	Mineral Oil	5.70
	Isopropyl Palmitate	5.80
	Caprylic/Capric Triglyceride	6.50
55	Ethylhexyl Methoxycinnamate	3.00
	Cetyl Alcohol	0.80

# EP 1 366 757 A1

(fortgesetzt)

	<u>INCI-Name</u>	<u>% w/w (as supplied)</u>
Teil B	Glycerin	3.00
	Hydroxyethylcellulose	0.90
	Water	qs to 100
Teil C	Ethoxydiglycol	5.00
	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Ethylparaben (and) Butylparaben (and) Propylparaben (and) Isobutylparaben	0.70
Teil D	Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol (and) Aqua (and) Decyl Glucoside (and) Propylene Glycol (and) Xanthan Gum	10.00
Teil E	Water	10.00
	Alpha-Arbutin	1.00
Part F	Water (and) Citric Acid	qs to pH 4.5 - 5.0

## Technische Daten

### [0100]

PH-Wert	4.5-5.0
UVA/UVB ratio*	0.73 (berechnet)
Kritische Wellenlänge*	384 nm (berechnet)

\*gemessen mit einem Labsphere UV Transmittance Analyzer 2,µl/cm2 auf Transpore Tape

## Herstellung

[0101] Teil A und B werden getrennt auf 75°C erhitzt. Teil A wird Teil B unter Rühren hinzugegeben. Mit einem Ultra Turrax wird bei 10 000 Upm 30 sec. homogenisiert. Man lässt auf 40°C abkühlen und inkorporiert Teil C und D (der pH-Wert von Tinosorb M wird vorher mit Zitronensäure auf den Wert 5 eingestellt). Unter leichtem Rühren wird weiter abgekühlt und Teil E bei 30°C inkorporiert. Der ph-Wert wird mit Teil F auf einen Wert zwischen 4.5 und 5.0 eingestellt.

## Beispiel 8: Hautaufhellende Creme, Typ O/W

### [0102]

	INCI-Name	% w/w (äs supplied)
Teil A	Cetearyl Alcohol (and) Dicetyl Phosphate (and) Ceteth-10 Phosphate	4.00
	C12-15 Alkyl Benzoate	6.00
	Cetearyl Ethylhexanoate (and) Isopropyl Myristate	3.50
	Caprylic/Capric Triglyceride	2.00
	Caprylyl Pyrrolidone	1.50
	Stearic Acid	1.50
	Glyceryl Stearate	2.50
	Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine	2.00
Teil B	Water	qs to 100
	Xanthan Gum	0.1
	Propylene Glycol	3.50

# EP 1 366 757 A1

(fortgesetzt)

	INCI-Name	% w/w (ās supplied)
Teil C	Diazolidinyl Urea (and) Iodopropynyl Butylcarbamate	0.15
Teil D	Ethoxydiglycol	5.00
Teil E	Water	10.00
	Alpha-Arbutin	1.00
Teil F	Water (and) Sodium Hydroxide	qs
	Fragrance	qs
PH-Wert:		4.5—5.0
Viscosity (Brookfield DVIII+LV/rpm)		3500 - 5000 mPas
Kritische Wellenlänge*		371 nm

\* gemessen auf einem Labsphere UV Transmittance Analyzer 1.2 mg/cm<sup>2</sup> on PMMA support

## Herstellung

[0103] Teil A und B werden getrennt auf 75°C erhitzt. Teil A wird unter zunehmendem Rühren zu Teil B gegeben. Danach wird mit einem Ultra Turrax bei 11 000 Upm 30 sec lang homogenisiert. Man lässt die Emulsion unter Rühren abkühlen. Bei 50°C werden Teil C und Teil D der Mischung hinzugegeben. Bei 30°C wird Teil E inkorporiert. Der pH-Wert wird mit NaOH-Lösung auf einen Wert zwischen 4.5 und 5.0 eingestellt. Zum Schluss wird das Parfüm hinzugegeben.

## Beispiel 9: O/W-Creme mit hautaufhellenden Eigenschaften

### [0104]

	INCI-Name	% w/w (äs supplied)
30	Teil A Cetearyl Alcohol (and) Dicetyl Phosphate (and) Ceteth-10 Phosphate	4.00
	C12-15 Alkyl Benzoate	6.00
35	Cetearyl Ethylhexanoate (and) Isopropyl Myristate	3.50
	Caprylic/Capric Triglyceride	2.00
	Caprylyl Pyrrolidone	1.00
40	Stearic Acid	1.50
	Glyceryl Stearate	2.50
	Ethylhexyl Methoxycinnamate	3.00
	Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine	1.50
45	Teil B Water	qs to 100
	Xanthan Gum	0.1
	Propylene Glycol	3.50
50	Teil C Diazolidinyl Urea (and) Iodopropynyl Butylcarbamate	0.15
	Teil D Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol (and) Aqua (and) Decyl Glucoside (and) Propylene Glycol (and) Xanthan Gum	5.00
	Part Ethoxydiglycol	5.00
55	Part E Water	10.00
	Alpha-Arbutin	1.00
	Part F Water (and) Sodium Hydroxide	qs

# EP 1 366 757 A1

## Technische Daten

[0105]

5

pH-Wert	4.5-5.0
---------	---------

## Herstellung

10

[0106] Teil A und B werden getrennt auf 75°C erhitzt. Teil A wird unter zunehmendem Rühren zu Teil B gegeben. Danach wird mit einem Ultra Turrax bei 11 000 Upm 10 sec lang homogenisiert. Man lässt die Emulsion unter Rühren abkühlen. Bei 50°C werden Teil C und Teil D der Mischung hinzugegeben. Bei 30°C wird Teil E inkorporiert. Der pH-Wert wird auf einen Wert zwischen 4.5 und 5.0 eingestellt.

15

## Beispiel 11: Hautaufhellende O/W-Lotion

[0107]

20

25

35

40

45

	INCI-Name	% w/w (as supplied)
Teil A	Glyceryl Stearate (and) PEG-100 Stearate	5.00
	Stearyl Alcohol	1.00
	Tripalmitin	0.70
	Dimethicone	2.00
	C12-15 Alkyl Benzoate	5.00
	Isopropyl Palmitate	5.00
	Ethylhexyl Methoxycinnamate	3.00
Teil B	Water	qs to 100
	Xanthan Gum	0.25
	Polysorbate 60	0.50
	Glycerin	3.00
Teil C	Water	10.00
	Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol (and) Aqua (and) Decyl Glucoside (and) Propylene Glycol (and) Xanthan Gum	8.00
Teil D	Ethoxydiglycol	5.00
	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Ethylparaben (and) Butylparaben (and) Propylparaben (and) Isobutylparaben	0.70
Teil E	Water	10.00
	Alpha-Arbutin	1.00
Teil F	Water (and) Citric Acid	qs

## Technische Daten

50

[0108]

PH-Wert	4.50 - 5.00
Aspekt	Weisse, leichte Lotion

55

## Herstellung

[0109] Teil A und B werden getrennt auf 75°C erhitzt, Teil C auf 60°C. Danach wird Teil A unter Rühren zu Teil B

## EP 1 366 757 A1

gegeben. Danach wird mit einem Ultra Turrax bei 11 000 Upm 30 sec lang homogenisiert und Teil C inkorporiert. Man lässt auf 40°C abkühlen und gibt Teil D hinzu. Bei 30°C wird Teil E hinzugegeben. Bei Raumtemperatur wird der pH-Wert mit Teil F auf einen Wert zwischen 4.50 -5.00 eingestellt.

### Anwendungsbeispiele

#### Beispiel 12:

[0110] An 10 asiatischen Testpersonen, bei denen beide Elternteile asiatischen Ursprungs sind, wird über mehrere Wochen an den Oberschenkeln (10 mg/cm<sup>2</sup>) die folgenden Testsubstanz aufgetragen:

<u>Formulierung 12a:</u> (erfindungsgemäss)	0,2 Gew.-% der Hydroxydiphenyletherverbindung der Formel (101) wird in 50% Ethanol gelöst und dann als Spray verwendet
---	--

[0111] Der Aufhelleffekt wird mit einem Minolta Chromameter C-508-i (L\*a\*b-Farbraum) getestet.

[0112] Die Farbe der Hautflächen der Testpersonen wird

- a. vor der Behandlung und
- b. die Farbänderung als Unterschied zwischen L\*a\*b nach der Behandlung in Abständen von 4, 8 und 12 Wochen wie folgt bestimmt:

#### Hautaufhellung L\*:

[0113] Im L\*a\*b Farbsystem ist die Aufhellung definiert als L\*=0 (schwarz) und L\*=100 (weiss).

#### Rotton der Haut a\*:

[0114] Im L\*a\*b Farbsystem ist der Rotton definiert als Zahl im Rot-Grün-Raum. Positive Zahlen zeigen eine Überwiegen von rot, 60 ist eine Farbe ohne rot. Negative Zahlen zeigen eine Überwiegen von grün, -60 ist eine Farbe ohne rot. Je höher die Zahl, desto höher ist der Rotton der Haut.

#### Gelbton der Haut b\*

[0115] Im L\*a\*b Farbsystem ist der Gelbton definiert als die Zahl im Gelb-Blau-Raum. Positive Zahlen zeigen ein Überwiegen von gelb, 60 ist eine Farbe ohne blau. Negative Zahlen zeigen ein Überwiegen von blau, -60 ist eine Farbe ohne gelb. Je höher die Zahl, desto gelber ist die Haut.

Tabelle 4:

	<u>Behandlungsdauer</u> (Wochen)	<u>Form. 6a</u> <u>terfindungsgemäss</u>	<u>Form. 6c</u> <u>(benchmark)</u>	<u>Form. 6d</u> <u>(benchmark)</u>
Hautaufhellung L*:	4	3.29	10.38	6.51
	8	8.5	13.04	10.88
	12	12.85	13.72	12.13
<u>Rotton a*:</u>	4	-1.29	-6.51	-3.85
	8	-3.58	-8.85	-8.93
	12	-6.89	-9.34	-9.69
<u>Gelbton b</u>	4	-2.45	-3.88	-1.18
	8	-4.89	-5.19	-4.12
	12	-7.29	-5.81	-3.76

[0116] Die Ergebnisse zeigen, dass nach einer Behandlungszeit von 12 Wochen eine bessere Wirkung der Aufhellung als beim Benchmark festgestellt werden kann.

**Beispiel 13: Hautaufhellende Seife**

**[0117]** 16 Probandinnen asiatischen Ursprungs (1. Grades, Vater und Mutter) seifen im doppelblinden, randomisierten Halbseitenvergleich 12 Wochen lang 2x täglich nach dem Duschen eine vorgegebene Fläche auf den Unterarmen (ca. 5x20 cm) und auf den Oberschenkeln (ca. 10x25 cm) jeweils für 30 Sekunden mit Aktivseife oder mit Placeboseife ein. Dann werden die Seife durch Nachduschen entfernt.

**[0118]** Vor Beginn der Studie und nach 4 Wochen, 8 Wochen und 12 Wochen werden die Farbe der Prüfflächen mit einem Minolta 508i Spektralphotometer als L\*a\*b\* Werte bestimmt. Die entsprechenden Werte auf Oberschenkel und Unterarm werden linear gemittelt. Eine unbehandelte Fläche auf dem Oberarm dient jeweils als Kontrolle.

**[0119]** Veränderung der Helligkeit L\* gegenüber entsprechenden Leerwerten.

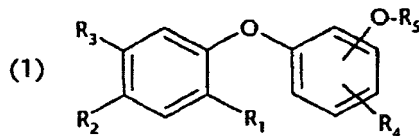
Aktivseife	4 Wochen	1.92 (p=0.1, nicht signifikant); 3.38 (p<0.001);
	12 Wochen	5.22 (p<0.001).
Placebo	4 Wochen	1.15 (nicht signifikant); 0.65 (nicht signifikant);
	12 Wochen	1.10 (nicht signifikant).

**Stückseifenformulierung****[0120]**

INCI-Name	Aktivseife	Placebo
	% (as supplied)	% (as supplied)
Hydroxydiphenyletherverbindung der Formel (101)	0.5	--
Titandioxid	0.2	0.2
Tetra-Na-EDTA	0.023	0.023
Stearinsäure	3.0	3.0
Glycerin-Wasser	qs	qs
Vibracolor Green PGR7-1	0.004	--
Vibracolor Red PRE5-L	--	0.003
Soap Noodles	ad 100	ad 100

**Patentansprüche****1. Verwendung von**

(a) Hydroxydiphenyletherverbindungen der Formel



worin

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff; Hydroxy; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl; hydroxy-substituiertes C<sub>1</sub>C<sub>20</sub>-Alkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl; Phenyl; oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl;
- R<sub>4</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkyl; hydroxy-substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl; Hydroxy; Formyl; Acetonyl; Allyl; Carboxy; Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl; Carboxyallyl; C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl; C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylcarbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl; Phenyl; oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl; und
- R<sub>5</sub> Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy; oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl; bedeuten

als Melanogenese-Inhibitor und zum Aufhellen der Haut.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Formel (1)

$R_1 R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff;  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; hydroxy-substituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; oder  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy;  
 $R_4$  Wasserstoff;  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; hydroxy-substituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; Hydroxy; Formyl; Acetonyl; Allyl; Carboxymethyl; oder Carboxyallyl; und  
 $R_5$  Wasserstoff;  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy; oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl;

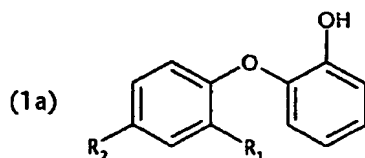
wobei mindestens einer der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  nicht Wasserstoff bedeutet bedeutet.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass**

$R_1$   $C_1$ - $C_{16}$ -Alkyl; und  
 $R_2$ ,  $R_3$   $R_4$  und  $R_5$  Wasserstoff;

bedeuten.

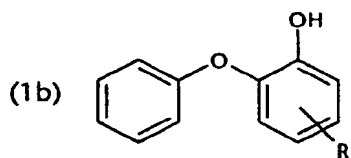
4. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponente (a) der Formel



entspricht, worin

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff;  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; oder hydroxy-substituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; wobei mindestens einer der Substituenten  $R_1$  und  $R_2$  nicht Wasserstoff bedeutet, bedeuten.

5. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponente (a) der Formel

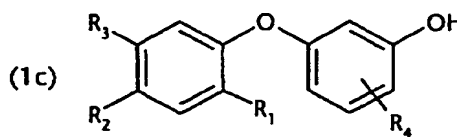


entspricht, worin

$R_4$  Carboxy; Carboxy- $C_1$ - $C_3$ -Alkyl;  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl; oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkylcarbonyl- $C_1$ - $C_3$ -alkyl;

bedeutet.

6. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponente (a) der Formel



entspricht, worin

$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff; Hydroxy;  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; oder hydroxy-substituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; und  
 $R_4$   $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; hydroxysubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; Phenyl; Phenyl- $C_1$ - $C_3$ -Alkyl; oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl-carbonyl;

bedeuten.

7. Verwendung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass**

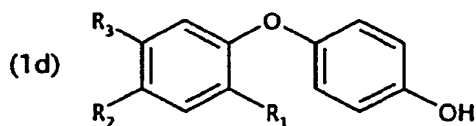
$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; bedeuten.

8. Verwendung nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass**

$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff; und  
 $R_4$   $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; Phenyl- $C_1$ - $C_5$ -Alkyl; oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl;

bedeuten.

9. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Komponente (a) der Formel



entspricht, worin

$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff;  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; hydroxy-substituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; Cyclo- $C_5$ - $C_7$ -Alkyl; Phenyl- $C_1$ - $C_3$ -Alkyl bedeuten, wobei mindestens einer der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$  oder  $R_3$  nicht Wasserstoff bedeutet.

10. Verwendung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass**

$R_1$  und  $R_3$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl; und  
 $R_2$  Wasserstoff

bedeuten.

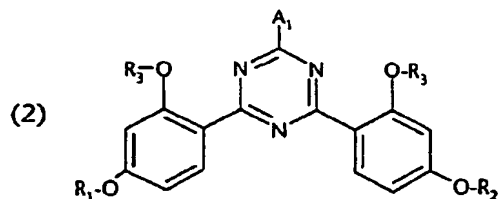
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 to 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich als Komponente (b) eine weitere hautaufhellende Substanz verwendet wird.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponente (b) ausgewählt ist aus Kojisäure, Arbutin, Quercetin, Aloesin, Azelainsäure, Guaiol, Ellagsäure und ihren Esterverbindungen.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis der Komponente (a) : (b) 1 : 99, vorzugsweise 5 : 95, und insbesondere 10 : 90 bis 99 : 1, vorzugsweise 95 : 5, und insbesondere 90 : 10 Gew.-% der Komponente (b) ist.

14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzungen zusätzlich als Komponente (c) einen oder mehrere UV-A- und/oder UV-B Absorber enthalten.

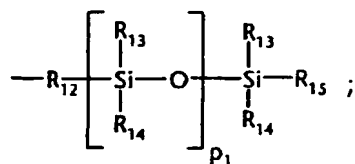
15. Verwendung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** als UV-A- bzw. UV-B Absorber eine Verbindung der Formel



verwendet wird, worin

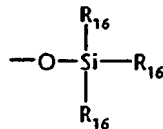
$R_1$  und  $R_2$ , unabhängig voneinander,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl;  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkenyl; einen Rest der Formel  $-CH_2-CH(-OH)-CH_2-O-T_1$ ; oder

$R_1$  und  $R_2$  einen Rest der Formel

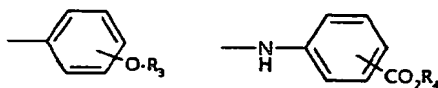


$R_{12}$  die direkte Bindung; einen geradkettigen oder verzweigten  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest oder einen Rest der Formel  $-C_{m1}H_{2m1}-$  oder  $-C_{m1}H_{2m1}-O-$ ;

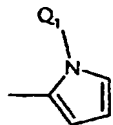
$R_{13}$ ,  $R_{14}$  und  $R_{15}$ , unabhängig voneinander,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl;  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy oder einen Rest der Formel



$R_{16}$   $C_1$ - $C_5$ -Alkyl;  
 $m_1$  und  $m_3$ , unabhängig voneinander, 1 bis 4;  
 $p_1$  0 oder eine Zahl von 1 bis 5;  
 $A_1$  einen Rest der Formel



oder der Formel



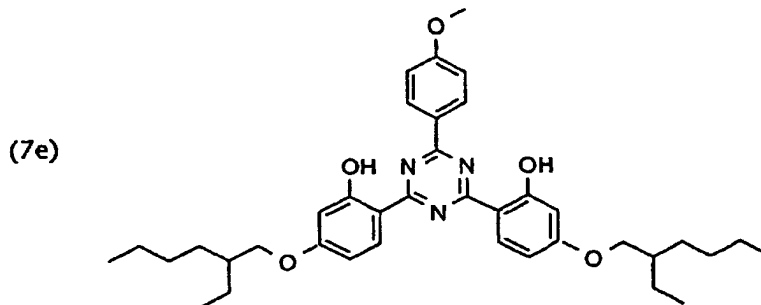
$R_3$  Wasserstoff;  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $-(CH_2CHR_5-O)_{n1}-R_4$ ; oder einen Rest der Formel  $-CH_2-CH(-OH)-CH_2-O-T_1$ ;

# EP 1 366 757 A1

R <sub>4</sub>	Wasserstoff; M; C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> -Alkyl; oder einen Rest der Formel (CH <sub>2</sub> ) <sub>m<sub>2</sub></sub> -O-T <sub>1</sub> ;
R <sub>5</sub> ,	Wasserstoff; oder Methyl;
T <sub>1</sub>	Wasserstoff; oder C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkyl;
Q <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>18</sub> -Alkyl;
M	ein Metallkation;
m <sub>2</sub>	1 bis 4; und
n <sub>1</sub>	1-16;

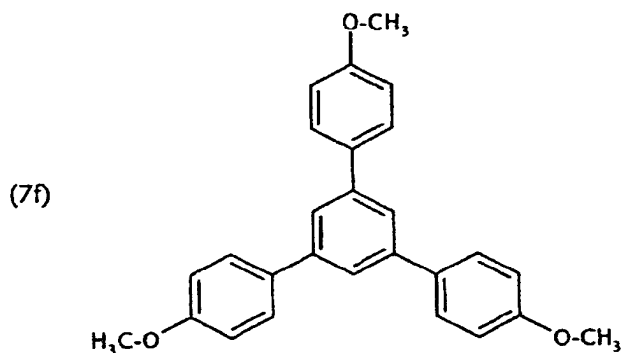
bedeuten.

16. Verwendung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung als Komponente (c) die Verbindung der Formel



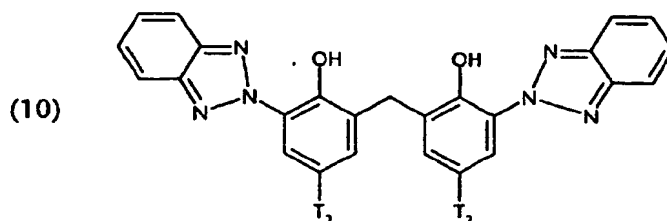
enthält.

17. Verwendung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung als Komponente (c) die Verbindung der Formel



enthält.

18. Verwendung Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung als Komponente (c) die Verbindung der Formel



enthält, worin

T<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl bedeutet.

19. Verwendung nach Anspruch 186, **dadurch gekennzeichnet, dass**

T<sub>2</sub> iso-Octyl bedeutet.

20. Verwendung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung als Komponente (c) Octylmethoxycinnamat enthält.

21. Verwendung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung als Komponente (c) Benzophenon 3 enthält.

22. Verwendung von Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Aufhellung der Haut.

23. Verwendung der Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 21 in kosmetischen Formulierungen.

24. Verwendung nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Öl in Wasser Formulierungen, in Lösungsmittel-Formulierungen, oder als Pasten-Formulierungen verwendet werden.

25. Verwendung nach Anspruch 23 oder 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Mischung in der Formulierung zwischen 0,01% und 10% Gewichtsanteilen liegt.

26. Kosmetische Formulierung, enthaltend

- a) eine Verbindung der Formel (1); und gegebenenfalls
- (b) weitere die Haut aufhellenden Wirksubstanzen, und gegebenenfalls
- (c) einen oder mehrere UV-A- und/oder UV-B Absorber, und gegebenenfalls
- (d) ein Antioxidans sowie kosmetisch verträgliche Hilfs- oder Trägerstoffe enthält.

27. Kosmetische Formulierung nach Anspruch 26, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 0.001 bis 10, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% der Komponente (a), 0 bis 10, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% der Komponente (b), 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% der Komponente (c) und 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% der Komponente (d) enthält.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 03 40 5346

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (InCL7)
X	EP 1 053 989 A (CIBA SC HOLDING AG) 22. November 2000 (2000-11-22) * Anspruch 10 *	26	A61K7/48
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 02, 31. März 1995 (1995-03-31) & JP 06 321765 A (KAO CORP), 22. November 1994 (1994-11-22) * Zusammenfassung *	1	
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 08, 6. Oktober 2000 (2000-10-06) & JP 2000 128766 A (UCHIKUGA SABURO), 9. Mai 2000 (2000-05-09) * Zusammenfassung *	1	
A	--- EP 0 585 130 A (SHISEIDO CO LTD) 2. März 1994 (1994-03-02) * Anspruch 9 *	1	
A	--- WO 01 51013 A (BASCHONG WERNER ; CIBA SC HOLDING AG (CH); HUEGLIN DIETMAR (DE)) 19. Juli 2001 (2001-07-19) * Seite 8, Zeile 10 - Zeile 20; Ansprüche 1,3,4,15,16 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (InCL7) A61K
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>23. September 2003</b>	
		Prüfer <b>Voyiazoglou, D</b>	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03 02 (PAC03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 40 5346

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am 23-09-2003.  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-09-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1053989 A	22-11-2000	EP 1053989 A2	22-11-2000
		BR 0002441 A	02-01-2001
		CN 1275376 A	06-12-2000
		JP 2001011005 A	16-01-2001
		US 2003162836 A1	28-08-2003
JP 06321765 A	22-11-1994	KEINE	
JP 2000128766 A	09-05-2000	KEINE	
EP 0585130 A	02-03-1994	JP 2720258 B2	04-03-1998
		JP 6072843 A	15-03-1994
		JP 2724945 B2	09-03-1998
		JP 6072844 A	15-03-1994
		JP 2724946 B2	09-03-1998
		JP 6072846 A	15-03-1994
		JP 6072847 A	15-03-1994
		JP 2726913 B2	11-03-1998
		JP 6072848 A	15-03-1994
		JP 3150780 B2	26-03-2001
		JP 6080548 A	22-03-1994
		JP 3150781 B2	26-03-2001
		JP 6080549 A	22-03-1994
		JP 3150782 B2	26-03-2001
		JP 6080550 A	22-03-1994
		JP 3150783 B2	26-03-2001
		JP 6080551 A	22-03-1994
		DE 69316681 D1	05-03-1998
		DE 69316681 T2	14-05-1998
		EP 0585130 A2	02-03-1994
		KR 251813 B1	01-07-2000
		US 5690914 A	25-11-1997
WO 0151013 A	19-07-2001	AU 2372201 A	24-07-2001
		CN 1394135 T	29-01-2003
		WO 0151013 A2	19-07-2001
		EP 1246602 A2	09-10-2002
		JP 2003519643 T	24-06-2003

EPO FORM P/0401

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82